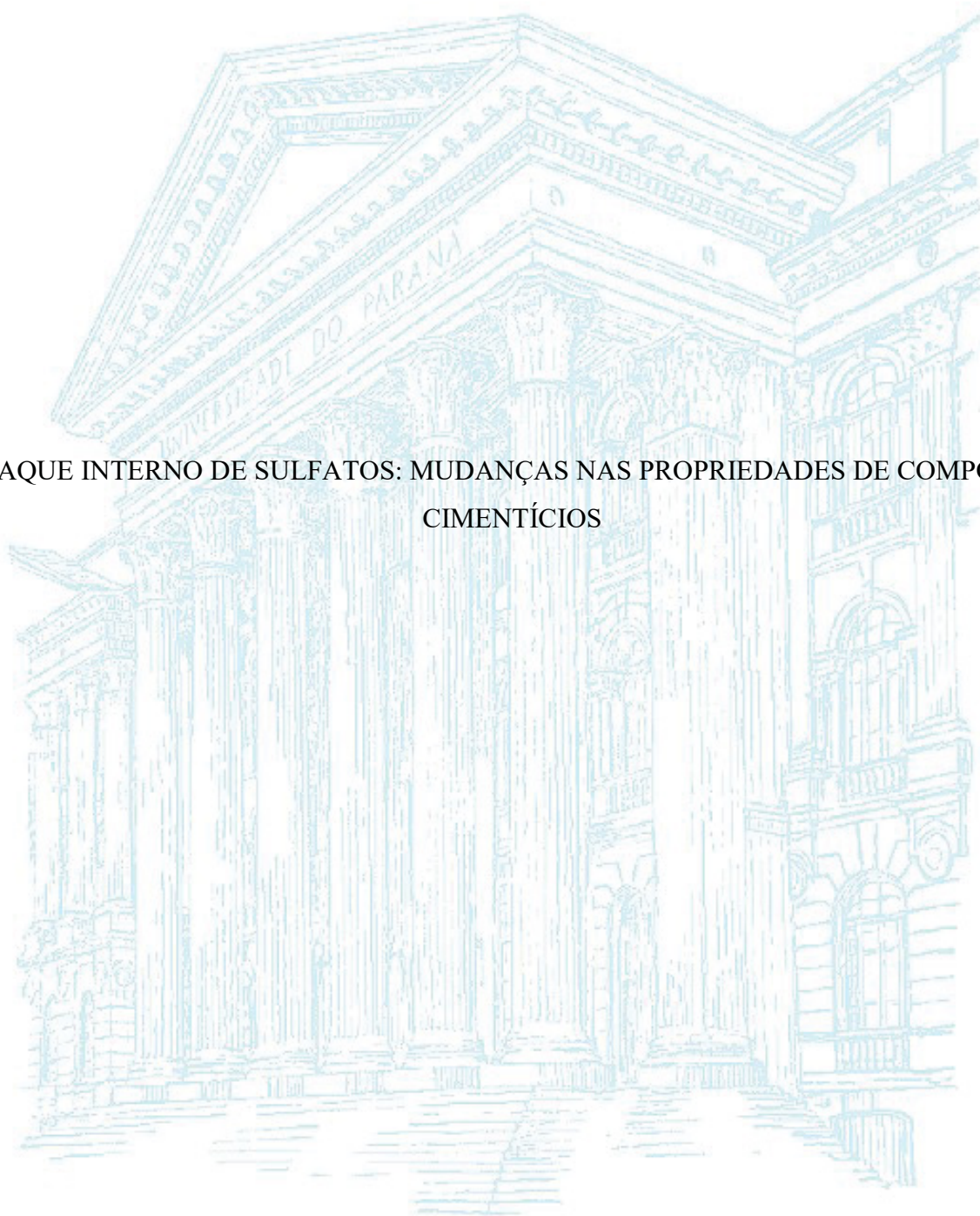


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA PAULA BRANDÃO CAPRARO

ATAQUE INTERNO DE SULFATOS: MUDANÇAS NAS PROPRIEDADES DE COMPOSTOS
CIMENTÍCIOS



CURITIBA

2019

ANA PAULA BRANDÃO CAPRARO

ATAQUE INTERNO DE SULFATOS: MUDANÇAS NAS PROPRIEDADES DE COMPOSTOS
CIMENTÍCIOS

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Área de concentração em Materiais e Estruturas, Departamento de Construção Civil, Setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo H. F. de Medeiros

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

C251a Capraro, Ana Paula Brandão
Ataque interno de sulfatos: mudanças nas propriedades de
compostos cimentícios [recurso eletrônico] / Ana Paula Brandão
Capraro – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil.
Orientador: Marcelo Henrique Farias de Medeiros

1. Concreto - Corrosão. 2. Sulfatos. I. Universidade Federal do
Paraná. II. Medeiros, Marcelo Henrique Farias de. III. Título.

CDD: 624.1833

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
CONSTRUÇÃO CIVIL - 40001016049P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de ANA PAULA BRANDÃO CAPRARO intitulada: **Ataque interno de sulfatos: mudanças nas propriedades de compostos cimentícios**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Junho de 2019.


MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR
Avaliador Interno (UFPR)


SERGIO HENRIQUE PIALARISSI CAVALARO
Avaliador Externo (UPC)


LEANDRO FRANCISCO MORETTI SANCHEZ
Avaliador Externo (UO)


RICARDO PERALISI
Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Um agradecimento especial ao professor Marcelo Henrique Farias de Medeiros pela orientação, disponibilidade e interesse, fundamentais para a realização do trabalho.

Ao meu marido, Diego Felipe Abrahão Capraro, pela paciência e por todas as horas dedicadas a esse trabalho.

Aos professores Sérgio Cavalaro, Eduardo Pereira e Ronaldo Medeiros Junior, por todas as contribuições dadas ao desenvolvimento da pesquisa.

Aos alunos de iniciação científica que me ajudaram, principalmente ao Vinicius da Silva Braga e ao Júlio César Frandoloso.

Ao grupo de pesquisa Patologia e Recuperação das Construções, por todo o apoio dado durante este estudo.

Aos meus colegas de doutorado, Gustavo Macioski, Giovana Costa Réus e Thaisa Mariana Rocha, pelo apoio durante moldagens e ensaios.

Aos técnicos dos laboratórios LAME, por toda a assistência dada durante a realização dos ensaios, especialmente ao Ricardo César Volert.

Ao Centro de Microscopia da Universidade Federal do Paraná, em especial aos Operadores de Microscópio Luis Gustavo de Matos dos Santos e Gabriel Kavilhuka Metzger, pelo auxílio na obtenção de imagens.

Aos meus pais e minha irmã por todo o incentivo dado nesses anos.

Agradeço ao programa de pós-graduação em engenharia de construção civil da universidade federal do Paraná (PPGECC/UFPR), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao CNPq Lei 8010/90, LI 15/2187214-1; LI 14/4695814-5; LI14/3410726-9,e CNPq/PIBIC, à Fundação Araucária e aos Institutos LACTEC.

Por último, um agradecimento à minha filha Antonella, que ainda dentro do meu ventre, mesmo sem saber o que estava acontecendo, permitiu que essa pesquisa fosse concluída.

RESUMO

O ataque interno de sulfatos é um dos mecanismos de deterioração mais agressivo aos compostos cimentícios, isto porque, a presença do contaminante, disperso em toda a massa do material, desde as primeiras idades, pode causar expansão, fissuração, deslocamento e desintegração da matriz cimentícia. As recomendações normativas, difundidas internacionalmente, estabelecem um teor máximo de utilização, expresso em teor de SO_3 , em relação à massa total de agregados (gráudo e miúdo) contido na proporção de mistura do concreto. Entretanto, ainda existem muitas divergências quanto ao teor máximo de contaminante no concreto para que não haja degradação prematura do material quando em serviço. Neste contexto, o estudo dos mecanismos resultantes do ataque é de extrema importância para entendê-lo, uma vez que são muitas as variáveis ligadas ao processo. Dessa forma, este estudo teve por objetivo avaliar, por meio de uma campanha experimental, como diferentes teores de substituição de agregado miúdo por um material contaminado com enxofre influenciam nas propriedades mecânicas, químicas e microestruturais de compostos cimentícios. Na pesquisa foi empregada como contaminante a pirita (FeS_2) e os teores de contaminação em SO_3 foram: 0,5%, 1,0% e 5,0%, com relação a massa total de agregados da mistura. Para a avaliação do mecanismo, foram confeccionados quatro concretos, moldados em corpos cilíndricos 10x20cm e lajes armadas com aço CA50 de 8mm, com dimensões iguais a: 25x25x7cm, e quatro pastas, moldadas em copos de prova prismáticos 4x4x16cm e amostras cúbicas (1x1x1cm). As amostras moldadas permaneceram em cura submersa saturada com cal até os 28 dias de idade e após isso, até os 720 dias de idade, foram expostas a duas diferentes condições de exposição ambiental: ciclos semanais de molhagem e secagem e imersão total em tanque com solução aquosa aerada. O estudo das diferentes condições de exposição foi realizado a fim de acompanhar as condições propícias à ocorrência do mecanismo. Para análise do fenômeno foram realizados os ensaios de resistência à compressão axial, ultrassom e resistividade elétrica nos corpos de prova cilíndricos de concreto; potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistividade elétrica nas lajes de concreto; DRX, MEV, porosidade, variação dimensional, resistência à tração na flexão e compressão axial nas pastas. Ainda, por fim, os resultados obtidos experimentalmente foram aplicados em uma modelagem numérica, com o uso do método dos elementos finitos, para avaliação do comportamento de estruturas contaminadas por sulfetos. Ao final do trabalho, a fim de contribuir para as pesquisas realizadas na área, é apresentada uma análise crítica dos teores de contaminação e dos ensaios empregados.

Palavras-Chave: Ataque interno por sulfatos, agregado contaminado, deterioração, pirita.

ABSTRACT

The internal attack of sulfates is one of the mechanisms of deterioration more aggressive to the cement compounds, because the presence of the contaminant, dispersed throughout the mass of the material, from the earliest ages, can cause expansion, cracking, displacement and disintegration of the cementitious matrix. Normative recommendations, internationally disseminated, establish a maximum utilization content, expressed as SO_3 , in relation to the total mass of aggregates (coarse and fine) contained in the mixing ratio of the concrete. However, there are still many disagreements as to the maximum contaminant content in the concrete so that there is no premature degradation of the material when in service. In this context, the study of the mechanisms resulting from the attack is of extreme importance to understand it, since there are many variables linked to the process. Thus, this study aimed to evaluate, through an experimental campaign, how different contents of replacement of fine aggregate by a material contaminated with sulfur, influence on the mechanical, chemical and microstructural properties of cementitious compounds. Pyrite (FeS_2) was used as contaminant and substitution levels were: 0.5%, 1.0% and 5.0% of SO_3 , relative to the total aggregate mass of the mixture. For the evaluation of the mechanism, four concretes were made, molded in cylindrical specimens 10x20cm and reinforcement slabs with 8mm steel, with dimensions equal to: 25x25x7cm, and four cement pastes, molded in prismatic 4x4x16cm test molds and cubic samples (1x1x1cm). The molded samples remained in submerged curing saturated with lime up to 28 days of age and thereafter, up to 720 days of age, were exposed to two different environmental exposure conditions: weekly wetting and drying cycles and total tank immersion with solution aqueous aerated solution. The study of the different exposure conditions was carried out in order to follow the conditions favorable to the occurrence of the mechanism. For the analysis of the phenomena, the tests of compressive strength, ultrasound and electrical resistivity in the cylindrical test specimens of concrete; corrosion potential, corrosion current density and electrical resistivity in concrete slabs; DRX, SEM, porosity, dimensional variation, flexural tensile strength and compressive strength in the pastes. Finally, the experimental results were applied in numerical modeling, using the finite element method, to evaluate the behavior of structures contaminated by sulphides. At the end of the work, in order to contribute to the research carried out in the area, a critical analysis of the contamination levels and the tests used is presented.

Keywords: Internal attack by sulfates, contaminated aggregate, deterioration, pyrite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fissuras em fundações de casas no Canadá oriundas do ataque interno de sulfatos.	29
Figura 2. Deslocamentos obtidos a partir da crista da barragem de Graus. (a) deslocamentos horizontais; (b) deslocamentos verticais.	30
Figura 3. Principais sulfetos minerais. (a) Amostra de maciço rochoso contendo sulfetos na forma de pirita (b) Amostra de maciço rochoso contendo sulfetos na forma de pirita e pirrotita.	31
Figura 4. Imagens apresentadas no estudo de Rodrigues <i>et al.</i> (2012) que confirmaram a presença de etringita (A) e gipsita (B) nas análises de MEV com EDS.	39
Figura 5. Barra com agregado contaminado após 118 dias de exposição nas soluções.	40
Figura 6. Esquema de oxidação do mineral sulfetado proposto pelos autores.	41
Figura 7. Evolução da expansão devido ao ataque interno de sulfatos (A) e reação álcali-agregado (B).	42
Figura 8. Pilha eletroquímica de corrosão da armadura do concreto.	44
Figura 9. Corrosão e carbonatação visual nos concretos contaminados.	47
Figura 10. Representação do ensaio de evolução da oxidação dos agregados. A – Representação esquemática; B – Ensaio real sendo realizado.	49
Figura 11. Curva granulométrica do agregado miúdo conforme NBR 7211 (2009).	52
Figura 12. Curva granulométrica da pirita.	52
Figura 13. Difratoograma de raios-X do material empregado como contaminantes das pastas - pirita.	53
Figura 14. Curva granulométrica do material miúdo contaminado, conforme NBR 7211 (2009).	54
Figura 15. Difração de raios-x do agregado contaminado naturalmente.	55
Figura 16. Comportamento da condutividade elétrica para a série com água destilada.	57
Figura 17. Comportamento dos Sólidos totais dissolvidos (S.T.D.) para a série com água destilada.	58
Figura 18. Comportamento do pH para a série com água destilada.	59
Figura 19. Comportamento do potencial elétrico para a série com água destilada.	60
Figura 20. Evolução do teor de sulfatos para a série com água destilada.	61
Figura 21. Comportamento da condutividade elétrica para a série de água saturada com hidróxido de cálcio.	62
Figura 22. Comportamento dos sólidos totais dissolvidos (S.T.D) para a série de água saturada com hidróxido de cálcio.	63

Figura 23. Comportamento do pH para a série para a série de água saturada com hidróxido de cálcio.	64
Figura 24. Comportamento do potencial elétrico para a série de água saturada com hidróxido de cálcio.	65
Figura 25. Evolução do teor de sulfatos para a série de água saturada com hidróxido de cálcio.	65
Figura 26. Correlação dos ensaios de S.T.D e condutividade elétrica para o agregado naturalmente contaminado na série de água saturada com hidróxido de cálcio.	66
Figura 27. Resumo dos valores de R^2 obtidos por regressão linear para a correlação entre o S.T.D. e a condutividade elétrica.	66
Figura 28. Condições de exposição empregadas no estudo. (A) tanque constantemente aerado; (B) câmara seca com umidade e temperatura controladas.	72
Figura 29. Ensaio de tração na flexão. A - Posicionamento do corpo de prova prismático; B - Corpo de prova prismático ao final do ensaio.....	74
Figura 30. Aplicação de carga no ensaio de compressão nos corpos de prova prismáticos.	74
Figura 31. Análise termogravimétrica do Cimento CP V – ARI anidro.....	76
Figura 32. Difratoograma de raios-X da cinza volante.....	78
Figura 33. Resistência à tração na flexão dos corpos de prova prismáticos de pasta submetidos à condição de ciclo de molhagem e secagem.	79
Figura 34. Fissuras observadas nas amostras prismáticas (4x4x16) cm ³ sujeitas a condição de ciclo de molhagem e secagem.	80
Figura 35. Resistência à tração na flexão dos corpos de prova prismáticos de pasta submetidos à condição submersa aerada.....	81
Figura 36. Resistência à compressão axial dos corpos de prova prismáticos de pasta submetidos à condição de ciclo de molhagem e secagem.	82
Figura 37. Resistência à compressão axial dos corpos de prova prismáticos de pasta submetidos à condição de ciclo submersa aerada.	83
Figura 38. Monitoramento da velocidade de ondas de ultrassom para as pastas contaminadas na condição de ciclo de molhagem e secagem.	84
Figura 39. Monitoramento da velocidade de ondas de ultrassom para as pastas contaminadas na condição submersa aerada.....	85
Figura 40. Amostras de MEV coladas ao porta amostra com cola de grafite para o ensaio de EDS.	92
Figura 41. Monitoramento da variação dimensional das pastas contaminadas por sulfetos na condição de ciclo de molhagem e secagem.....	94

Figura 42. Variação dimensional <i>versus</i> teor de contaminação por SO ₃ na condição de ciclo de molhagem e secagem.	95
Figura 43. Monitoramento da variação dimensional das pastas contaminadas por sulfetos na condição submersa aerada.	96
Figura 44. Variação dimensional <i>versus</i> teor de contaminação por SO ₃ na condição submersa aerada.	96
Figura 45. Porosidade total das pastas cimentícias nas condições de exposição estudadas. A – Condição de ciclo de molhagem e secagem; B – Condição submersa aerada.	97
Figura 46. Presença de grãos aciculares nas séries estudadas aos 28 dias de idade. A – Série Ref. (0,0%); B – Série SO ₃ (0,5%); C– Série SO ₃ (1,0%); D – Série SO ₃ (5,0%).	100
Figura 47. Espectro de EDS obtido para a série de maior contaminação aos 28 dias de idade.	101
Figura 48. Cristais aciculares observados para as séries de maior contaminação por SO ₃ aos 168 dias de idade. A- Série SO ₃ (1,0%) na condição de ciclo; B – Série SO ₃ (1,0%) na condição submersa; C – Série SO ₃ (5,0%) na condição de ciclo; D – Série SO ₃ (5,0%) na condição submersa.	102
Figura 49. Espectros de EDS obtidos para as séries de maior contaminação. A – SO ₃ (1,0%) na condição de ciclo; B – SO ₃ (5,0%) na condição submersa aerada.	103
Figura 50. Evolução do preenchimento dos poros em função do teor de contaminante empregado, aos 360 dias de idade, na condição de ciclo de molhagem e secagem. A – Série Ref. (0,0%); B – Série SO ₃ (0,5%); C– Série SO ₃ (1,0%); D – Série SO ₃ (5,0%).	105
Figura 51. Presença de cristais aciculares e fissuras aos 720 dias de idade da série SO ₃ (1,0%) na condição de ciclo de molhagem e secagem.	106
Figura 52. Presença de cristais aciculares e fissuras aos 720 dias de idade da série SO ₃ (5,0%). A - na condição de ciclo de molhagem e secagem; B – na condição submersa aerada.	106
Figura 53. Evolução do preenchimento dos poros em função do teor de contaminante empregado, aos 720 dias de idade. A – Série Ref. (0,0%) na condição de ciclo; B – Série Ref. (0,0%) na condição submersa; C – Série SO ₃ (5,0%) na condição de ciclo; D – Série SO ₃ (5,0%) na condição submersa.	107
Figura 54. Difrátogramas obtidos para as quatro séries de pastas estudadas aos 28 dias de idade.	108
Figura 55. Análise comparativa do pico principal de etringita (9,061 (2 θ)) de todas as séries estudadas aos 28 dias de idade. A – série referência; B – 0,5% de SO ₃ ; C – 1,0% de SO ₃ ; D – 5,0% de SO ₃	109
Figura 56. Difrátogramas obtidos para a série referência, sujeita ao ciclo de molhagem e secagem, ao logo das cinco idades estudadas.	110

Figura 57. Difractogramas obtidos para a série referência, sujeita a condição submersa aerada, ao longo das cinco idades estudadas.	110
Figura 58. Percentuais obtidos para a série referência, sujeita ao ciclo de molhagem e secagem, ao longo das cinco idades estudadas.	111
Figura 59. Percentuais obtidos para a série referência, sujeita a condição submersa aerada, ao longo das cinco idades estudadas.	111
Figura 60. Difractogramas obtidos para a série com contaminação de 5,0% de SO ₃ , sujeita ao ciclo de molhagem e secagem, ao longo das cinco idades estudadas.	112
Figura 61. Difractogramas obtidos para a série com contaminação de 5,0% de SO ₃ , sujeita a condição submersa aerada, ao longo das cinco idades estudadas.	113
Figura 62. Percentuais obtidos para a série 5,0% de SO ₃ , sujeita ao ciclo de molhagem e secagem, ao longo das cinco idades estudadas.	113
Figura 63. Percentuais obtidos para a série 5,0% de SO ₃ , sujeita a condição submersa aerada, ao longo das cinco idades estudadas.	114
Figura 64. Difractogramas obtidos para as quatro séries de pastas estudadas aos 720 dias de idade, na condição de ciclo de molhagem e secagem.	115
Figura 65. Análise comparativa do pico principal de etringita (9,061 (2 θ)) de todas as séries estudadas aos 720 dias de idade na condição de ciclo. A – série referência; B – 0,5% de SO ₃ ; C – 1,0% de SO ₃ ; D – 5,0% de SO ₃	116
Figura 66. Difractogramas obtidos para as quatro séries de pastas estudadas aos 720 dias de idade, na condição submersa aerada.	116
Figura 67. Análise comparativa do pico principal de etringita (9,061 (2 θ)) de todas as séries estudadas aos 720 dias de idade na condição submersa aerada. A – série referência; B – 0,5% de SO ₃ ; C – 1,0% de SO ₃ ; D – 5,0% de SO ₃	117
Figura 68. Percentuais de pirita obtidos para todas as séries nas idades de 28 dias, 720 dias na condição submersa aerada e 720 dias na condição de ciclo de molhagem e secagem.	117
Figura 69. Ensaio de Resistência à compressão axial de concretos contaminados por sulfetos.	124
Figura 70. Curva granulométrica do agregado gráudo e limites superior e inferior, conforme NBR 7211 (2009).	126
Figura 71. Resistência à compressão axial dos corpos de prova cilíndricos de concreto submetidos à condição de ciclo de molhagem e secagem.	127
Figura 72. Resistência à compressão axial dos corpos de prova cilíndricos de concreto submetidos à condição submersa.	128

Figura 73. Análise da evolução da velocidade de propagação de ondas de ultrassom entre as séries estudadas na condição de ciclo de molhagem e secagem.	130
Figura 74. Análise da evolução da velocidade de propagação de ondas de ultrassom entre as séries estudadas na condição submersa aerada.	131
Figura 75. Amostra moldada para o estudo de corrosão em concretos contaminados por sulfetos.	134
Figura 76. Esquema de proteção e contato elétrico realizados nas extremidades das barras de aço carbono inseridas nos corpos de prova prismáticos de concreto.	135
Figura 77. Preparo das armaduras das amostras prismáticas (25x25x7) cm.	136
Figura 78. Equipamento GECOR 10 e sensor A utilizado nas leituras de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão das amostras prismáticas armadas.	137
Figura 79. Equipamento GECOR 10 e sensor D utilizado nas leituras de resistividade elétrica das amostras prismáticas armadas.	140
Figura 80. Ábaco proposto por Gowers e Millard para avaliação da resistividade aparente e real de corpos de prova de tamanhos distintos.	141
Figura 81. Monitoramento do potencial de corrosão para as séries contaminadas por sulfetos na condição de ciclo de molhagem e secagem.	144
Figura 82. Monitoramento do potencial de corrosão para as séries contaminadas por sulfetos na condição submersa aerada.	144
Figura 83. Monitoramento da densidade de corrente de corrosão para as séries contaminadas por sulfetos na condição de ciclo de molhagem e secagem.	146
Figura 84. Monitoramento da densidade de corrente de corrosão para as séries contaminadas por sulfetos na condição submersa aerada.	147
Figura 85. Densidade de corrente de corrosão <i>versus</i> potencial de corrosão na condição de ciclo de molhagem e secagem.	148
Figura 86. Densidade de corrente de corrosão <i>versus</i> potencial de corrosão na condição submersa aerada.	149
Figura 87. Monitoramento da resistividade elétrica das séries contaminadas por sulfetos na condição de ciclo de molhagem e secagem.	149
Figura 88. Monitoramento da resistividade elétrica das séries contaminadas por sulfetos na condição submersa aerada.	150
Figura 89. Dimensões, em metros, da barragem simulada numericamente.	154
Figura 90. Modelo adotado para as análises, considerando o estado plano de deformações (EPD).	155

Figura 91. Tensões máximas principais nas séries avaliadas na condição de ciclo de molhagem e secagem aos 720 dias de idade. A – SO ₃ (0,0%); B – SO ₃ (0,5%);	159
Figura 92. Tensões mínimas principais nas séries avaliadas na condição de ciclo de molhagem e secagem aos 720 dias. A – SO ₃ (0,0%); B – SO ₃ (0,5%);	159
Figura 93. Tensões máximas principais nas séries avaliadas na condição submersa aerada aos 720 dias de idade. A – SO ₃ (0,0%); B – SO ₃ (0,5%);	160
Figura 94. Tensões mínimas principais nas séries avaliadas na condição submersa aerada aos 720 dias. A – SO ₃ (0,0%); B – SO ₃ (0,5%);.....	160
Figura 95. Curvas base de deslocamentos horizontais ao longo do tempo nos níveis de contaminação 0,5%, 1,0%, 1,98% e 5,0% de SO ₃	162
Figura 96. Análise comparativa dos dados reais de Campos <i>et al.</i> (2018) e os dados numéricos obtidos, na condição de ciclo de molhagem e secagem.....	163
Figura 97. Análise comparativa dos dados reais de Campos <i>et al.</i> (2018) e os dados numéricos obtidos, na condição submersa aerada.....	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teores de contaminação proporcionais em SO ₃ e pirita.	50
Tabela 2. Amostras do ensaio de evolução de oxidação nos agregados.	50
Tabela 3. Caracterização agregado miúdo.	51
Tabela 4. Caracterização química da pirita por fluorescência de raios-X.	53
Tabela 5. Fluorescência de raios-x do agregado contaminado naturalmente.	55
Tabela 6. Reatividade das amostras contaminadas no ensaio de evolução de oxidação nos agregados.	61
Tabela 7. Teores de pirita em relação à massa total de agregados do traço base de concreto e à massa de cimento.	70
Tabela 8. Traços em massa empregados nas pastas.	70
Tabela 9. Números de amostras de pastas cimentícias para os ensaios de resistência à compressão axial e velocidade de ultrassom.	71
Tabela 10. Caracterização química, física e mecânica do cimento Portland CP V – ARI.	76
Tabela 11. Caracterização química da cinza volante por fluorescência de raios-X.	77
Tabela 12. Caracterização do material inerte.	78
Tabela 13. Caracterização química do fíler calcário por fluorescência de raios-X.	78
Tabela 14. Análise granulométrica do fíler calcário.	78
Tabela 15. Números de corpos de prova prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm para as pastas.	88
Tabela 16. Números de amostras para o ensaio de porosidade total em pastas.	89
Tabela 17. Números de amostras para o ensaio de MEV com EDS em pastas.	89
Tabela 18. Números de amostras para o ensaio de DRX em pastas.	89
Tabela 19. Análise da proporção dos elementos cálcio, alumínio, enxofre, oxigênio e hidrogênio na etringita para o ponto de EDS da FIGURA 46 D.	101
Tabela 20. Análise da proporção dos elementos cálcio, alumínio, enxofre, oxigênio e hidrogênio na etringita para o ponto de EDS da FIGURA 50 D.	105
Tabela 21. Traços, em massa, aplicados em casa série de estudo.	121
Tabela 22. Números de amostras de concreto para os ensaios de resistência à compressão axial e velocidade de ultrassom.	122
Tabela 23. Classificação da qualidade do concreto baseada na velocidade de pulsos de ultrassom.	123
Tabela 24. Caracterização agregado graúdo.	126
Tabela 25. Números de amostras para os ensaios de corrosão.	135

Tabela 26. Critério de avaliação do potencial de corrosão.	138
Tabela 27. Critério de avaliação da densidade de corrente de corrosão.	139
Tabela 28. Critério de avaliação da resistividade elétrica do concreto.	142
Tabela 29. Características da armadura.	142
Tabela 30. Dados de entrada para a análise numérica da série referência (Ref. 0,0%), obtidos nos ensaios experimentais, na condição de ciclo e submersa aerada.	157
Tabela 31. Dados de entrada para a análise numérica da série 0,5% de SO ₃ , obtidos nos ensaios experimentais, na condição de ciclo e submersa aerada.	157
Tabela 32. Dados de entrada para a análise numérica da série 1,0% de SO ₃ , obtidos nos ensaios experimentais, na condição de ciclo e submersa aerada.	158
Tabela 33. Dados de entrada para a análise numérica da série 5,0% de SO ₃ , obtidos nos ensaios experimentais, na condição de ciclo e submersa aerada.	158
Tabela 34. Deslocamentos horizontais máximos observados nas barragens.	161

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. PROBLEMA DA PESQUISA	19
1.2. HIPÓTESE	20
1.3. OBJETIVO	20
1.4. JUSTIFICATIVA	21
1.4.1. Justificativa social e ambiental	22
1.4.2. Justificativa econômica	23
1.4.3. Justificativa tecnológica	23
1.5. ESTRUTURA DO TRABALHO	24
1.6. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO	25
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
2.1. DURABILIDADE DE ESTRUTURAS DE CONCRETO	26
2.2. ATAQUE INTERNO DE SULFATOS.....	27
2.3. ESTUDOS NA ÁREA DE REAÇÃO SULFÁTICA INTERNA (RSI)	37
2.4. CORROSÃO DE ARMADURAS EM CONCRETO ARMADO	43
2.5. ESTUDOS NA ÁREA DE CORROSÃO DE ARMADURAS EM CONCRETO ARMADO COM CONTAMINAÇÃO POR SULFATO	45
3. ESTUDO DE AGREGADOS CONTAMINADOS POR SULFETOS	48
3.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE	48
3.2. MÉTODOS.....	49
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	51
3.3.1. Agregado miúdo	51
3.3.2. Material Contaminado empregado em substituição ao agregado miúdo - Pirita.....	52
3.3.3. Agregado miúdo naturalmente contaminado.....	54
3.3.4. Hidróxido de cálcio	55
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
3.5. CONCLUSÕES	67
4. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM PASTAS CONTAMINADAS 68	
4.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE	68
4.2. MÉTODOS.....	69
4.2.1. Moldagem de amostras.....	69
4.2.2. Condições de exposição	71

4.2.3. Ensaio de velocidade de propagação de ondas de ultrassom	72
4.2.4. Ensaio de resistência à tração na flexão e compressão axial de prismas (4x4x16) cm ³ ..	73
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	75
4.3.1. Cimento Portland – CP V ARI	75
4.3.2. Adição pozolânica – Cinza Volante	77
4.3.3. Material inerte – Filler Calcário	78
4.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
4.5. CONCLUSÕES	86
5. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MACRO E MICROESTRUTURAIS EM PASTAS CONTAMINADAS	87
5.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE	87
5.2. MÉTODOS.....	88
5.2.1. Moldagem de amostras.....	88
5.2.2. Condições de exposições.....	90
5.2.3. Ensaio de variação dimensional	90
5.2.4. Ensaio de porosidade total.....	90
5.2.5. Ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	91
5.2.6. Ensaio de difração de raios-X (DRX)	92
5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	93
5.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	93
5.4.1. Variação dimensional	93
5.4.2. Porosidade total	97
5.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com sistema de energia dispersiva (MEV com EDS)99	
5.4.4. Difração de Raios-X (DRX).....	108
5.5. CONCLUSÕES	118
6. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM CONCRETOS CONTAMINADOS.....	120
6.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE	120
6.2. MÉTODOS.....	120
6.2.1. Moldagem de amostras.....	120
6.2.2. Condições de exposição	122
6.2.3. Ensaio de velocidade de propagação de ondas de ultrassom de corpos de prova cilíndricos de concreto	122
6.2.4. Ensaio resistência à compressão axial de corpos de prova cilíndricos de concreto	124

6.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	125
6.3.1. Cimento CP V ARI.....	125
6.3.2. Cinza volante	125
6.3.3. Agregado miúdo	125
6.3.4. Material Contaminado empregado em substituição ao agregado miúdo - Pirita.....	125
6.3.5. Agregado graúdo	125
6.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	126
6.5. CONCLUSÕES	132
7. ESTUDO DA CORROSÃO EM CONCRETOS CONTAMINADOS	133
7.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE	133
7.2. MÉTODOS.....	134
7.2.1. Moldagem das amostras	134
7.2.2. Condições de exposição	136
7.2.3. Ensaio de corrosão	136
7.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	142
7.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	143
7.5. CONCLUSÕES	151
8. ANÁLISE NUMÉRICA DE CONCRETOS CONTAMINADOS	153
8.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE	153
8.2. MÉTODOS.....	154
8.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	158
8.4. CONCLUSÕES	165
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	167
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170

1. INTRODUÇÃO

As estruturas de concreto, assim que colocadas em serviço, estão sujeitas a processos de deterioração, em função da interação com o meio no qual estejam expostas. Além da condição de exposição da estrutura deve-se levar em consideração os componentes empregados nas mesmas, uma vez que deteriorações precoces podem ocorrer pelo uso inadequado de materiais.

As rochas, componentes minerais empregados em misturas de concreto, estão sujeitas a alterações quando expostas em ambientes naturais, porém, este processo tem por característica a baixa velocidade. A incorporação de agregados na mistura de concreto pode acelerar a deterioração da rocha, de modo geral pela alta presença de álcalis e íons hidroxila, que elevam o pH para valores próximos a 13, e pela presença de umidade (TAGNIT-HAMOU, SARIC-CORIC e RIVARD, 2005).

Uma reação considerada como nociva às estruturas de concreto é o ataque interno de sulfatos, decorrente principalmente da presença de minerais sulfetados nos agregados, de modo geral a pirita (FeS_2) e a pirrotita (Fe_{1-x}S). As reações químicas do processo têm por característica a formação de produtos com volumes superiores aos volumes iniciais dos materiais, sendo então uma reação considerada como expansiva (RODRIGUES *et al.*, 2012).

Os mecanismos de degradação em estruturas de concreto, que contenham contaminação por enxofre em um dos constituintes da mistura, são causados inicialmente pelo fenômeno de oxidação do sulfeto mineral na presença de umidade. Esse processo, em água, é responsável pela formação de produtos solúveis, o sulfato de ferro e o ácido sulfúrico. Para formação desses produtos é indispensável a presença de oxigênio e umidade no ambiente (CZEREWKO e CRIPPS, 1999).

Além das mudanças externas observadas devido ao ataque, como a expansão e fissuração, há variação na microestrutura e conseqüentemente, na composição química do material. Segundo Centurione, Kihara e Battagin (2003), Coutinho (2001), Pereira *et al.* (2014) e outros autores da área, possíveis compostos hidratados consumidos durante esse processo são o C-S-H e a portlandita.

O consumo destes compostos proporciona efeitos deletérios ao material, como por exemplo, a redução da capacidade mecânica e da alcalinidade do meio (CARMONA, 2005; REIS, 2001; ARAUJO, 2013).

A redução do pH, que proporciona a despassivação do aço presente no interior do concreto, juntamente com a formação de fissuras e deslocamentos no material, favorece o mecanismo de degradação de corrosão de armaduras.

Pela gravidade do ataque e pela constatação de estruturas reais que tiveram em sua composição o uso de materiais contaminados por sulfetos, o estudo das variáveis relacionadas ao processo é necessário. Conhecimentos técnicos e científicos, acerca de dosagem de concreto e

patologia das construções, possibilitam avaliar a utilização de materiais contaminados e avaliar a vida útil de estruturas que estejam sujeitas a mecanismos de deterioração.

1.1. PROBLEMA DA PESQUISA

Segundo Gomides (2009), em virtude da constatação da existência de rochas com a presença de sulfetos, em sítios geológicos de áreas de implantação de usinas hidroelétricas no Brasil, existe uma motivação para o estudo da contaminação de agregados empregados nessas obras.

A identificação da presença de materiais contaminados por sulfetos não é algo exclusivo ao sítio geológico brasileiro, já sendo apontadas, por outros autores, como é o caso de Lugg e Probert (1996) e Chinchon, Soler e Querol (1990), obras prejudicadas pelo uso indiscriminado de material contaminado, na Inglaterra e Espanha, respectivamente.

Recomendações internacionais, como é o caso da norma francesa, NF P18-540 (1997), e do comitê americano de concreto, ACI 201-R1 (1991), determinam um teor máximo de contaminação a ser aceito, em estruturas de concreto, em função da quantidade de enxofre disponível no mineral pela massa total dos agregados empregados nas misturas. Contudo, os teores são divergentes entre si, enquanto a norma francesa limita a utilização em 1% de SO_3 o comitê americano é mais rígido, estabelecendo o teor de 0,5% de SO_3 .

A norma brasileira de agregados para concreto, NBR 7211 (2009), limita a utilização de agregados com contaminação natural por sulfatos em teores expressos em SO_4 . O teor limite apresentado pela norma é de 0,1% de SO_4 com relação a massa total do agregado. O teor apresentado, se aplicado um fator estequiométrico para a transformação de SO_4 em SO_3 , seria igual a 0,121% de SO_3 da massa total de agregados, valor este inferior ao apresentado pelas duas outras recomendações citadas anteriormente.

Pela constatação da presença de contaminantes em agregados aplicados em estruturas de concreto, pela divergência existente entre os teores permitidos de contaminação e, por fim, pelas possíveis consequências, inerentes à utilização de materiais contaminados de forma indiscriminada, questiona-se: quais mudanças poderiam ser observadas em misturas cimentícias dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfetos e sujeitas a diferentes tipos de exposição?

1.2. HIPÓTESE

Campos *et al.* (2018) citam os principais fatores intervenientes na ocorrência do ataque interno de sulfatos, sendo eles: a presença de oxigênio e umidade e da relação de disponibilidade do contaminante e produtos hidratados a serem consumidos (portlandita e C-S-H).

Para controle da relação de disponibilidade entre contaminante e produtos hidratados do cimento Portland as recomendações normativas sugerem a limitação dos teores máximos de contaminação a serem empregados em misturas de argamassa e concreto. O uso de diferentes teores, bem como a exposição diferenciada de estruturas de concreto, pode potencializar o ataque, levando as estruturas a degradação.

Com base nos limites de contaminação recomendados e com conhecimento das condições favoráveis ao ataque, o trabalho avaliou o comportamento de materiais dosados com diferentes teores de contaminação por sulfetos, sujeitos a exposições ambientais distintas. A fim de considerar uma série referência, os limites dispostos nas recomendações internacionais e um superior a eles foram adotados os teores de: 0,0% de SO₃, 0,5% de SO₃, 1,0% de SO₃, 5,0% de SO₃. As condições ambientais tiveram por objetivo a disponibilização de oxigênio e água, sendo elas: a ciclagem semanal das amostras em condição alternada de molhagem e secagem e a manutenção das amostras em condição continua submersa em um tanque aerado.

Teve-se como hipótese que o uso de diferentes teores de contaminação na dosagem e a adoção de diferentes exposições ao longo da avaliação dos materiais causariam a variação no comportamento microestrutural entre as séries, consequente da maior ou menor formação de novos produtos. Além disso mudanças mecânicas poderiam existir, pelo maior ou menor consumo de C-S-H e consequente perda de rigidez da matriz. Por fim, uma possível variação química, com alteração do pH em função do grau de consumo de Portlandita, favorecendo o mecanismo da corrosão.

1.3. OBJETIVO

O objetivo geral deste estudo foi analisar a influência na micro e macroestrutura, nas propriedades mecânicas e químicas de compostos cimentícios, pelo emprego de diferentes teores de contaminação por sulfetos.

Em paralelo foram estabelecidos objetivos específicos, sendo estes:

- Avaliar a oxidação do agregado contaminado com teores distintos de contaminação por sulfeto mineral;
- Comparar dois tipos de exposição nos ensaios acelerados de reação sulfática interna;

- Avaliar os compostos formados, por DRX e MEV, no desenvolvimento da Reação sulfática interna em pastas;
- Analisar a diferença nas propriedades dos compostos cimentícios causadas pelos teores de contaminação 0,5%; 1,0% e 5,0% de SO₃ nos compósitos de cimento Portland;
- Aplicar os dados experimentais em modelos numéricos para avaliação do comportamento de estruturas contaminadas por sulfetos.

1.4. JUSTIFICATIVA

O ataque interno de sulfatos pode ser considerado como um dos mecanismos mais nocivo ao concreto, gerando fissuras e comprometendo a funcionalidade e a durabilidade das edificações (COUTINHO, 2001). O ataque tem como consequência o desencadeamento de novas reações químicas, entre os sulfetos minerais presentes no interior do material e os compostos da pasta de cimento, formando produtos com volume superior do que os que os originaram. Como neste ataque o agente agressor já está interno ao concreto, medidas de proteção externa não são as mais eficazes. Dessa forma, devem ser analisadas alternativas de prevenção, pois uma vez utilizado material contaminado, a deterioração vai ocorrer e ainda não existe uma solução definida para inibir a ocorrência do mecanismo.

Apesar da importância do tema, em âmbito nacional e internacional, sem têm uma carência de informações disponíveis sobre o assunto. Os próprios teores limites de utilização do agregado contaminado divergem entre si e não existem estudos atuais que deem suporte a esses valores. Além disso, são poucas as informações relativas a evolução do ataque, se simultaneamente a ele ou não, podem ser desencadeados outros mecanismos de deterioração, a corrosão de armaduras, por exemplo, hipótese desta pesquisa.

Em sua grande maioria, obras que apresentaram problema de uso de agregados contaminados, nacional e internacionalmente, como Rio Descoberto (SOARES *et al.*, 2003) e Tavàscan (CAMPOS, LOPES e AGUADO, 2016), são obras hidráulicas de grande porte. A ocorrência do ataque nessas obras é explicada pela localização das mesmas e pelo processo de obtenção de agregados adotados em obras desse porte.

Como tratam-se de obras afastadas dos grandes centros urbanos e pelo agregado ser um insumo que não exija alto grau de beneficiamento é comum que este seja obtido da própria área de construção. Esta prática é recomendada no Manual de diretrizes da Eletrobrás (2000), pois faz com que os custos relativos a obtenção deste material sejam diminuídos, uma vez que não é necessário o transporte dele até o local da obra.

Infraestruturas hidráulicas têm grande influência econômica, ambiental e social, dada a sua capacidade de transformar o território. Apesar do concreto utilizado em barragens ser dosado de modo a suportar as cargas externas e serem duráveis, mecanismos deteriorantes podem surgir durante a sua vida útil. Em alguns casos, a deterioração pode comprometer a segurança da estrutura, ou afetar as operações diárias da represa (CAMPOS, LOPES e AGUADO, 2016).

1.4.1. Justificativa social e ambiental

Segundo Vichi e Mansor (2009), a energia hidráulica é uma das maiores fontes renováveis de energia, correspondendo, em 2006, a 17% de todas as fontes renováveis de energia do mundo, sendo explorada em mais de 160 países, sendo que, somente no Brasil, Canadá, China, Rússia e Estados Unidos, são responsáveis por mais da metade da produção mundial.

Jackson e Sleigh (2000) afirmam que grandes infraestruturas hidráulicas são peças importantes no desenvolvimento social e econômico de muitos países. Jonkman *et al.* (2008) mencionam que as mesmas obras hidráulicas que podem trazer benefícios à população, levando água e progresso a região, podem ser causadoras de desastres, se mal executadas e mal administradas.

Segundo Ogie *et al.* (2018), obras hidráulicas e seus componentes são considerados vulneráveis a danos ou falhas, deixando a população da região exposta a riscos de inundação. Os mesmos autores ainda afirmam que em casos de manutenções pontuais somente uma parte das operações pode ser paralisada, no entanto, ainda há impacto a população, menor que uma inundação, mas que prejudica o abastecimento e funcionamento de cidades.

No Brasil, no ano de 2015, ocorreu o rompimento de uma barragem de rejeitos localizada em Minas Gerais. O caso acabou sendo considerado uma das grandes e graves tragédias socioambientais do Brasil (LACAZ, PORTO e PINHHEIRO, 2016). O caso mencionado não está relacionado a esta pesquisa pelo material constituinte da barragem e também pelo mecanismo degradante a ser estudado, mas sim pelo fato do impacto que pode ser gerado à população pela falta de manutenção e inspeção de estruturas de grande porte.

Diante do exposto, vê-se a necessidade de projetar obras levando em consideração os aspectos de durabilidade. Um dos pontos passíveis de estudo é a qualidade do agregado a ser empregado na obra, visto que provavelmente será extraído da região que a mesma será construída. A padronização de ensaios a serem realizados com o agregado produzido, bem como a definição de um teor limite de contaminante possível de ser utilizado, minimizaria a ocorrência de ataques oriundos dessa natureza.

1.4.2. Justificativa econômica

A justificativa econômica deste estudo pode ser identificada em dois momentos distintos nas obras de infraestrutura hidráulica. Primeiramente, se padronizados o método de avaliação do agregado contaminado e os teores a serem empregados em uma obra, sem que haja prejuízo na mesma, pode-se propiciar economia na obtenção dos insumos para a construção.

Segundo dados do consórcio Norte Energia, que reúne todas as empresas envolvidas na construção da usina hidrelétrica Belo Monte, o volume de concreto estimado para a conclusão da obra estaria na ordem de 3,3 milhões de m³, o que exige elevada quantidade de insumos materiais. Em contrapartida, a mesma fonte aponta que todo o material retirado da escavação em rocha para liberação de área (41,8 milhões de m³), está sendo utilizado na construção de canais e reservatórios, levando a uma maior economia e encurtamento do cronograma em até 15 meses.

Diante disso, se houver possibilidade de se realizar a extração da rocha no local e empregá-la na própria obra, o resultado final gera uma economia muito grande. Por este aspecto, estudar meios de viabilizar o emprego de agregados com contaminação por sulfetos pode ser muito útil para guiar os casos de implantação de obras de barragens cujos agregados tenham este tipo de contaminante.

Em um segundo momento, pensando no desempenho da construção ao longo de sua vida útil, espera-se que a mesma exija minimamente intervenções e interrupções em seu funcionamento.

O investimento para construções desse porte é muito alto, o que aumenta a responsabilidade de projetistas e executores. Segundo Sousa Júnior, Reid e Leitão (2006), o orçamento para a implantação da usina de Belo Monte, com base nos dados de junho/2001, seria equivalente a R\$ 7,5 bilhões.

Novas construções e manutenções prematuras às construções já existentes acabam tendo grande impacto econômico em um país. A paralisação de atividades em obras hidráulicas, para a manutenção de seus elementos, gera, além do custo direto da intervenção, o custo indireto da não produção. Por estes motivos é de fundamental importância que novas construções sejam pensadas sob o ponto de vista da durabilidade.

1.4.3. Justificativa tecnológica

Entender o comportamento das propriedades dos compostos cimentícios, quando estes estão em processo de deterioração, permite não só o entendimento do processo em si, mas também a análise de medidas que de alguma forma possam auxiliar na mitigação do mecanismo.

Pela pequena quantidade de estudos e informações técnicas nessa área, há uma grande dificuldade em se diagnosticar uma estrutura quanto ao ataque de sulfatos. Como as manifestações patológicas desse ataque podem ser observadas em outros processos de deterioração, como a reação álcali-agregado, é fundamental a utilização de um procedimento que identifique o agregado contaminado, ou os produtos gerados pelas reações do mesmo com os constituintes dos compostos cimentícios.

Ainda, cabe destacar que esta pesquisa buscou avaliar as mudanças nas propriedades de compostos cimentícios por 720 dias de idade, sendo este um período longo se comparado a outras pesquisas realizadas na área.

1.5. ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho foi organizado de modo que no primeiro capítulo fossem apresentados a introdução ao tema estudado e as particularidades da presente pesquisa. No capítulo dois tem-se a fundamentação teórica do trabalho, sendo apresentada a discussão técnica pertinente aos assuntos de durabilidade de estruturas de concreto, ataque interno de sulfatos e corrosão. Dos capítulos três ao oito tem-se a divisão da pesquisa em frentes de estudo, sendo elas:

- iii. Estudo de agregados contaminados por sulfetos;
- iv. Estudo das propriedades mecânicas em pastas contaminadas;
- v. Estudo das propriedades microestruturais de pastas contaminadas;
- vi. Estudo da corrosão em concretos contaminados;
- vii. Estudo das propriedades mecânicas em concretos contaminados;
- viii. Estudo numérico de concretos contaminados.

Nestes seis capítulos é feita a apresentação da introdução à matriz experimental do capítulo, caracterização dos materiais e dos métodos empregados na respectiva fase do estudo, e por fim, os resultados e conclusão da frente do estudo.

O capítulo nove traz as considerações finais da tese, assim como as publicações geradas durante o período da pesquisa.

1.6.CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho foi desenvolvido dentro do grupo de pesquisa Patologia e Reabilitação das Construções, da Universidade Federal do Paraná, sendo iniciado com a pesquisa de mestrado (2014-2016) “Mudanças nas propriedades microestruturais de pastas e argamassas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfetos”. Por se tratar da continuidade de um estudo em andamento, dados da dissertação foram empregados para as análises da tese. Resultados preliminares da evolução da oxidação dos agregados e dados das pastas até os 168 dias de idade foram obtidos no mestrado, sendo dada a continuidade no doutorado.

Ainda, cabe ressaltar que outros trabalhos realizados no programa de pós-graduação em questão, PPGCEC, possuem relação com o tema, como o de Oliveira (2013) e Goto (2017). Também relacionado ao tema, o grupo de pesquisa acima citado possui trabalhos vinculados a projetos na área de segurança de barragens, todos coordenados pelo Professor Dr. Marcelo Medeiros, com instituições como a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Agência Nacional de Águas (ANA), Fundação Araucária e Parque Tecnológico Itaipú.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. DURABILIDADE DE ESTRUTURAS DE CONCRETO

Segundo a norma brasileira de concreto, NBR 6118 (2014), o conceito de durabilidade das estruturas está relacionado à capacidade de as mesmas resistirem às influências ambientais previstas e definidas em conjunto, pelo autor do projeto estrutural e pelo contratante, no início dos trabalhos de elaboração do projeto. Por outro lado, o instituto americano de concreto, ACI 201.2R-01 (1991), define durabilidade como a capacidade de resistência do concreto à ação de intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração. Ainda, de acordo com a NBR 6118 (2014), o projeto deve ser desenvolvido de modo que o desempenho em serviço da estrutura seja assegurado, isso é, que a estrutura mantenha condições plenas de utilização durante sua vida útil, não apresentando danos que comprometam em parte ou totalmente o uso para ao qual foi projetada.

A durabilidade das estruturas de concreto é uma área de estudo que merece destaque ainda nos dias de hoje. O concreto por muito tempo foi considerado como um material duradouro, em linhas gerais, que exigiria pouca atenção e manutenção ao longo do tempo (MEDEIROS, ANDRADE E HELENE, 2011). Entretanto, há algumas décadas houve uma grande mudança nesse conceito, de modo que, atualmente, sabe-se que as estruturas de concreto, assim que expostas ao ambiente estão sujeitas à deterioração em função da sua interação com o meio no qual esteja em serviço (ROQUE e MORENO JUNIOR, 2005). Glasser, Marchand e Samsom (2008) destacam que a interação da estrutura de concreto com o meio em que está inserida pode alterar consideravelmente suas propriedades de utilização.

A durabilidade de uma estrutura está associada, além das condições de exposição e às condições de utilização impostas a esta durante sua vida útil, às características dos seus materiais e componentes. Portanto, a durabilidade não é uma propriedade intrínseca dos materiais empregados, mas sim uma função relacionada com o desempenho dos mesmos sob determinadas condições ambientais (POSSAN e DEMOLINER, 2013).

A concepção de uma construção durável exige o emprego de um conjunto de decisões e procedimentos que visam garantir um desempenho satisfatório, ao longo da vida útil, à estrutura e aos materiais que a compõem (SOUZA e RIPPER, 1998). Quando se prepara um projeto de maneira eficiente garante-se a segurança da estrutura e uma boa atuação em serviço. Desta forma, devem ser avaliados vários fatores, entre eles: a capacidade resistente, o uso normal e a durabilidade (BRANDÃO e PINHEIRO, 1999).

Uma diversidade de causas ocasiona danos em estruturas de concreto e, neste sentido surge, a importância de se estudar esse ramo na engenharia, evitando-se assim os mecanismos deteriorantes que possam subtrair o tempo de vida útil das estruturas. Ainda deve ser ressaltada a necessidade de se conhecer como solucionar e reparar as estruturas que apresentam problemas, de forma a recuperá-las e inibir o agente causador, a fim de que não possa mais causar danos a esta estrutura (TRINDADE, 2015).

Entre as principais causas dos mecanismos degradantes nas estruturas de concreto, as que têm relativa magnitude são: os projetos errôneos, o inadequado uso dos materiais e a execução falha. As especificações adequadas, de projeto, materiais e execução, se tornam mais fáceis com estudos de comportamento dos materiais empregados e das estruturas projetadas/executadas de maneira mais realista possível, em meios não controlados (ROQUE e MORENO JUNIOR, 2005).

Muitos dos estudos relacionados à durabilidade das estruturas de concreto estão diretamente ligados à corrosão da armadura. Busca-se hoje por materiais que, além da resistência mecânica, tenham baixa permeabilidade à água, gases e qualquer outro fluido agressivo, estando prontos a melhorar o desempenho contra agentes deletérios, protegendo assim a armadura (ISAIA, 1995).

A diversidade de ambientes que são agressivos ao concreto é extensa, tais como: urbanos, marinhos, industriais, esgotos, entre outros. Uma das características comum nesses ambientes pode ser a presença do íon de sulfeto (LIMA, 2005).

Segundo Helene (2001), com a proliferação de manifestações patológicas no concreto armado, decorrentes do envelhecimento precoce em construções vigentes, nos últimos anos foram realizadas diversas averiguações no meio internacional e nacional, demonstrando que as exigências e as recomendações das normas em vigor nos séculos passados, relacionadas ao projeto e à execução, estavam defasadas.

2.2. ATAQUE INTERNO DE SULFATOS

Segundo Campos *et al.* (2018), o ataque interno de sulfatos, também conhecido como Reação Sulfática Interna (RSI), é um tipo de reação expansiva, menos frequente que a reação álcali-agregado. De acordo com os autores, a forma mais comum de ocorrência do ataque é pela presença de sulfetos (pirrotita e piritita) nos agregados. Os sulfatos presentes na matriz reagem com os componentes da pasta cimentícia (Portlandita e C-S-H) gerando produtos com potencial expansivo, como é o caso da etringita.

A formação da etringita gera variação dimensional, tensões internas e fissuras no concreto, comprometendo a durabilidade das estruturas (OLIVEIRA, CAVALARO e AGUADO, 2013).

O mecanismo de expansão, devido à formação dos produtos deletérios do ataque interno por sulfatos, pode ser resumido pela formação, nas primeiras idades, de produtos expansivos originados, como por exemplo a etringita e/ou a gipsita, nos vazios e nos poros das pastas, ainda sem provocar tensões internas. Na sequência, esses produtos passam a colmatar os vazios e poros, esgotando, assim, a capacidade de acomodação deles na estrutura interna, como consequência pode-se iniciar a geração de tensões internas no material (GOMIDES, 2009).

Araújo (2008) afirma que a formação dos produtos oriundos do ataque interno de sulfatos nos vazios, como também na interface pasta/agregado, é capaz de colmatar os espaços promovendo ganhos de resistência em um estágio inicial. Por outro lado, a redução gradativa da capacidade de resistência do material é explicada por Gomides (2009) pela intensificação das tensões internas, como consequência do preenchimento dos vazios e formação de mais produtos expansivos.

Os efeitos deletérios em estruturas de concreto podem surgir após vários anos da construção do empreendimento. Entretanto, há relatos de que estruturas de concreto com apenas quatro anos de construção já apresentavam severa fissuração e manchamento, como constatou Vázquez (1999).

2.2.1. HISTÓRICO

Os primeiros relatos de utilização de agregado contaminado por sulfetos minerais aconteceram na Europa. Lugg e Probert (1996) relatam a utilização de agregados contaminados, durante o período de 1900 e 1950, para construções na Inglaterra, que, posteriormente, devido a oxidação do material, resultou em deteriorações no concreto, como manchamentos e fissuras. Segundo os autores, por conta das dificuldades de transporte e custo, os agregados utilizados nas obras foram de rochas locais. Pelo não conhecimento das condições dos agregados, estes foram empregados de forma indiscriminada, prejudicando muitas construções locais.

Chinchon, Soler e Querol (1990) relatam que no período de 1970 a 1972 alguns prédios próximos à Barcelona apresentaram manifestações patológicas indicativas de ataque expansivo. O processo investigativo concluiu que os agregados graúdos utilizados para a construção dos prédios continham alta concentração de pirrotita.

Berard, Roux e Durand (1974) apresentaram uma investigação feita em uma estrutura em Montreal/Canadá. Segundo os autores, após análises petrográficas foi possível evidenciar a presença de minerais expansivos no concreto das fundações.

No Brasil, Corrêa, Viana e Corrêa (2003) relatam que a Barragem do Rio Descoberto, situada em Brasília, que foi concluída em 1974, passou, anos depois, por vazamentos no paramento de jusante da barragem. Na época foram realizadas recuperações combinando injeção de resina hidroexpansiva

de poliuretano (hidrófobo) e drenagem, mas sem sucesso. Após diversas intervenções, a Caesb (Companhia de Saneamento do Distrito Federal) investigou as causas e descobriu que a origem se devia à combinação da ação da água com a pirita do agregado do concreto. A solução encontrada foi a construção de uma parede diafragma dentro do maciço, sendo que essa técnica não afetou nem interrompeu o abastecimento.

Casos mais recentes foram relatados por Rodrigues *et al.* (2012), segundo os autores, entre os anos 2004 e 2008, fundações de uma grande quantidade de casas em Trois-Rivières (Quebec/ Canadá) começaram a apresentar sintomas do ataque (FIGURA 1), devido à utilização de agregado contaminado, entre três e cinco anos após a conclusão das construções.

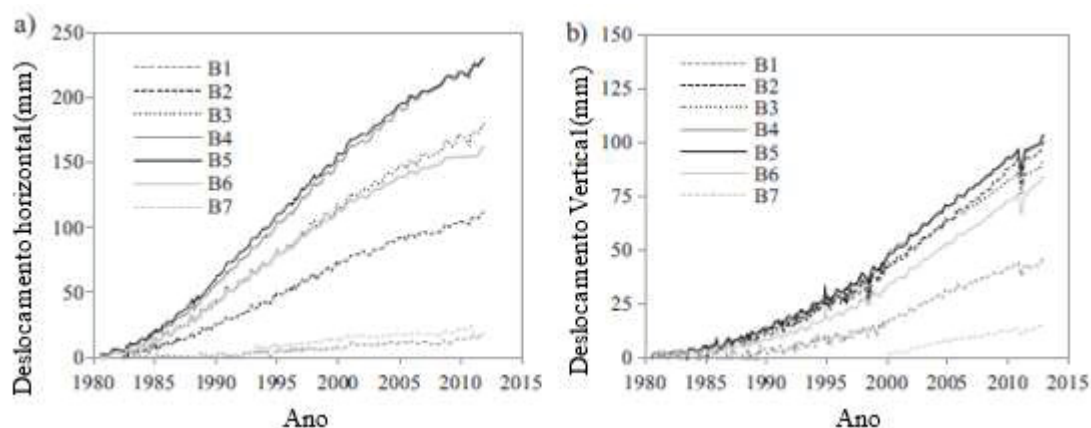
Figura 1. Fissuras em fundações de casas no Canadá oriundas do ataque interno de sulfatos.



Fonte: Rodrigues *et al.* (2012).

Estudos recentes, como é o caso de Campos *et al.* (2018), apresentam o monitoramento do comportamento de estruturas executadas com agregados contaminados. No trabalho citado, os autores avaliaram a degradação da barragem de Graus, localizada na região de Pyrenees/Espanha, concluída no ano de 1971. A mesma teve o uso de agregados contaminados por sulfetos, no teor de 1,98% de SO_3 , e já no ano de 1980 começou a apresentar fissuras mapeadas. A FIGURA 2 apresenta o monitoramento das deformações dos anos 1980 a 2012. Nota-se que para todos os blocos avaliados da barragem (B1 a B7) os deslocamentos horizontais foram superiores, ao longo do tempo, quando comparados aos deslocamentos verticais. Segundo os autores, este é um indicativo de comportamento de deformação de uma barragem afetada por RSI.

Figura 2. Deslocamentos obtidos a partir da crista da barragem de Graus. (a) deslocamentos horizontais; (b) deslocamentos verticais.



Fonte: Campos *et al.* (2018).

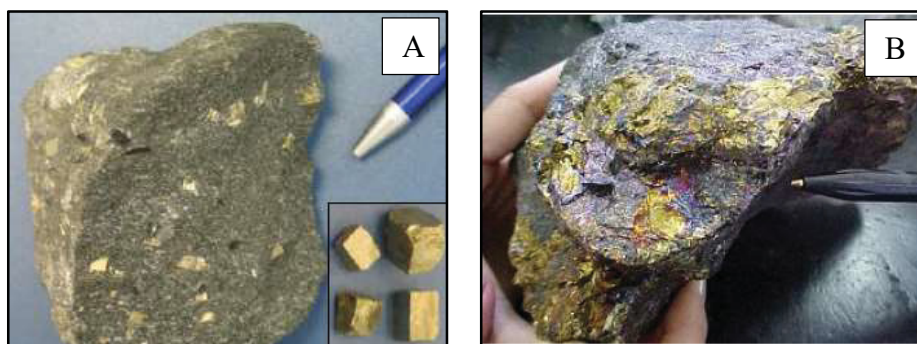
2.2.2. OCORRÊNCIA DO ATAQUE

De acordo com Oliveira, Cavalaro e Aguado (2014), na natureza existem formações geológicas, de espécies endógenas e metamórficas, com a presença de sulfetos, na maioria das vezes como a pirita e a pirrotita. O uso desses materiais como agregados para o concreto provoca reações deletérias, pois esses minerais são instáveis na presença de água.

Segundo Hasparyk *et al.* (2002), a pirita (FeS_2) é um mineral encontrado em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Ela é composta por 46,6% de Fe (ferro) e 53,4% de S (enxofre). Como apresentado na FIGURA 3a, geralmente, possui estrutura isométrica e forma cúbica e, ainda, coloração amarela dourada. A alteração da pirita inicia-se geralmente pela oxidação para sulfato e, eventualmente, para hidróxido de ferro.

Conforme apresentado por Gomides (2009), a pirrotita (Fe_{1-x}S) é um mineral que pode ser encontrado em vários tipos de rochas ígneas e metamórficas. Possui estrutura monoclinica, cor escura, com tendência ao negro (FIGURA 3b). Oxida-se facilmente em contato com o ar atmosférico, pulverizando-se, e tornando-se disponível para a reação com os aluminatos do cimento. É o tipo de sulfeto considerado mais deletério para o concreto.

Figura 3. Principais sulfetos minerais. (a) Amostra de maciço rochoso contendo sulfetos na forma de pirita (b) Amostra de maciço rochoso contendo sulfetos na forma de pirita e pirrotita.

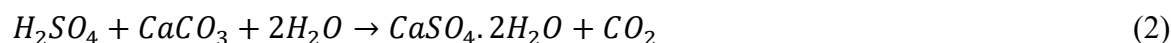


Fonte: Gomides (2009).

De acordo com Czerewko e Cripps (1999), as reações deletérias têm início com a oxidação do mineral sulfetado na presença de água e oxigênio, levando à formação de hidróxido de ferro e ácido sulfúrico. Como exemplo, a EQUAÇÃO 1 apresenta a oxidação da pirita.



Segundo Tagnit-Hamou, Saric-Coric e Rivard (2005), a oxidação dos sulfetos desencadeia uma série de reações químicas no composto, formando produtos com volumes superiores ao volume inicial dos materiais. Segundo os autores, o ácido sulfúrico formado durante a oxidação pode reagir com a calcita ($CaCO_3$) para formar gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), EQUAÇÃO 2, produto este com grande potencial expansivo.



A formação de gipsita é um fenômeno deletério ao concreto, que pode promover a redução da rigidez e da resistência (principalmente a de compressão), podendo levar o concreto a estágios de deterioração intensos (GOMIDES, 2009). Segundo Bonen (1993) *apud* Gomides (2009), a formação da gipsita na interface pasta/agregado comprova a vulnerabilidade da zona de transição ao ataque químico, o que pode resultar em um acréscimo de microfissuras nessa zona e, conseqüentemente, acarretar a redução do módulo de elasticidade e da resistência à compressão do concreto.

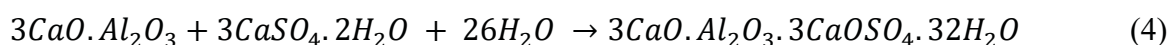
Uma outra opção para formação da gipsita é a reação do ácido sulfúrico com o hidróxido de cálcio disponível na mistura, EQUAÇÃO 3 (HASPARYK *et al.*, 2002).



Segundo Lima (2009), a reação do ácido sulfúrico com a Portlandita promove a redução do pH da pasta, desencadeando outros mecanismos deletérios ao concreto, como a corrosão.

Essa formação (gipsita) ocorre em ambientes que possuam altas concentrações de sulfato, mais precisamente maiores que 3.000 ppm. Esse cristal é responsável por um aumento limitado do volume da peça e também pelo consumo de cálcio disponível na pasta de cimento (SKALNY, MARCHAND e ODLER, 2002).

Após sua formação, a gipsita pode reagir com os aluminatos do cimento Portland (anidro ou hidratado), levando à formação da etringita secundária (EQUAÇÃO 4), potencialmente expansiva (TAGNIT-HAMOU, SARIC-CORIC e RIVARD, 2005).



A etringita secundária se difere da etringita primária, sendo essa última formada nos primeiros dias da hidratação do cimento e, posteriormente, transformada em monossulfoaluminato, que é uma forma mais estável de sulfoaluminato. A etringita secundária pode ser expansiva, tendo um volume molar de três a oito vezes maior do que o sólido inicial. Se houver espaço suficiente na matriz para a etringita cristalizar, cristais em forma de agulha são formados (DIVET, 1996).

A etringita primária não possui efeito negativo, pois as expansões derivadas das reações entre o C₃A e os íons sulfato são absorvidas pelo concreto fresco (GENOVÉS *et al.*, 2017). Segundo Katsioti *et al.* (2011), a etringita secundária é formada por meses ou até mesmo anos, estágios nos quais o concreto encontra-se em seu estado endurecido.

De acordo com Collepari (2003), a etringita tardia, associada a presença de altas temperaturas durante a hidratação do cimento Portland (próximas à 70°C), pode ocorrer também em função da disponibilidade de sulfatos, aproximando-se então do que seria a formação da etringita secundária, como apresentado no QUADRO 01.

Ainda, de acordo com Collepari (1999), três elementos essenciais são para a formação da etringita tardia em estruturas atacadas internamente por sulfatos: microfissurações, liberação tardia de sulfato e água.

Quadro 01. Etringita tardia oriunda de ataques externos e internos de sulfato.

Etringita tardia	
Ataque externo de sulfatos	Ataque interno de sulfatos
Ocorre em ambientes com presença de sulfatos (água ou solo) que penetram nas estruturas de concreto em serviço	Ocorre na matriz cimentícia pela liberação tardia de sulfato de agregados contaminados ou decomposição térmica da etringita
Ocorre em concretos permeáveis	É favorecido pelos poros e microfissuras preliminares que permitem a deposição dos cristais de etringita
Ocorre em ambientes com favorecimento da difusão de SO_4^{2-} em uma fase aquosa pela capilaridade dos poros	Ocorre em ambientes com favorecimento de difusão de SO_4^{2-} e outros íons (Ca^{++} e aluminatos) nos poros capilares

Fonte: Collepardi (2003).

2.2.3. CONDIÇÕES PARA A OCORRÊNCIA DO ATAQUE

Os principais fatores intervenientes sobre o processo de oxidação do mineral sulfetado são: concentração de oxigênio, presença de umidade, superfície específica do sulfeto, teor de ferro contido no sulfeto, presença de bactérias, temperatura do ambiente, morfologia do sulfeto e pH do sistema (GOMIDES, 2009).

A despeito das causas mencionadas, sem a presença de oxigênio e umidade no sistema, não ocorreria o desencadeamento da reação de oxidação dos sulfetos, portanto, essas condições são fundamentais para a ocorrência do fenômeno.

Estruturas que apresentam diferentes condições de umidade e oxigenação, como é o caso de barragens, costumam apresentar diferentes comportamentos sob o ataque. Como a evolução do ataque depende da concentração de oxigênio e umidade no ambiente, partes da estrutura que estejam em zonas de disponibilidade de água e oxigênio apresentam maior susceptibilidade ao ataque (CAMPOS *et al.*, 2018).

Estudando comparativamente a reatividade dos principais sulfetos minerais, Chinchón-Payá, Aguado e Chinchón (2012) concluíram que a pirrotita teve uma degradação consideravelmente maior que a pirita em todas as situações ensaiadas, confirmando o indicado pela norma europeia, que pede maior atenção para o uso desse mineral. Gomides (2009) em seu estudo, também indicou a pirrotita como o mineral mais reativo do sistema composto por pirita e pirrotita. Segundo a autora, o mineral foi o principal responsável pelas alterações ou modificações nas características físicas e mineralógicas do agregado no período investigado na pesquisa (cinco anos).

O estudo realizado por Janzen, Nicholson e Scharer (2000) afirma que a taxa de oxidação da pirrotita, em condições atmosféricas, é superior à da pirita em 20 a 100 vezes. Batista (2013) ainda

destaca o alto grau de alterabilidade da pirrotita, afirmando que esta se oxida com facilidade, porém, ressalta que esse mineral é encontrado com menor frequência em relação à pirita.

Segundo Aguado *et al.* (1996), dois dos principais fatores capazes de acelerar o processo de alteração química dos sulfetos presentes em rocha são: a superfície específica do mineral e sua composição química, mais especificamente, seu teor de ferro, este último justifica a maior taxa de oxidação da pirrotita. Ambos os fatores têm relação com a velocidade de oxidação do sulfeto, portanto, são parâmetros reguladores do risco de utilizar agregados para a execução do concreto.

Ainda dentre os fatores que afetam o mecanismo de oxidação dos sulfetos, a alcalinidade do concreto é apontada como um fator que exerce influência. Segundo Casanova, Aguado e Agulló (1997) e Aguado *et al.* (1996), a reação de oxidação dos sulfetos é favorecida em condições em que o potencial de hidrogênio (pH) varia entre 12,5 e 13,7, sendo que valores superiores a 10 causam instabilidade no composto sulfetado. Contudo, quando o pH fica no intervalo entre 7,5 e 8,5, a oxidação passa a depender principalmente da dimensão dos grãos de sulfetos e da quantidade de oxigênio disponível. Os mesmos pesquisadores também evidenciaram que a variação volumétrica produzida pelos produtos da oxidação dos sulfetos, hidróxido de ferro e ácido sulfúfico, no primeiro momento varia entre 3,05 cm³/mol e 6,04 cm³/mol de sulfeto, acréscimo justificado principalmente pela formação do hidróxido de ferro e sua expansão é considerada relativamente pequena. Já em meios ácidos, a variação volumétrica ocorrida é de relevância elevada, a qual oscila entre 187,08 cm³/mol a 209,96 cm³/mol de sulfeto, fato justificado pela formação de sulfato de ferro hidratado, cuja expansão ultrapassa inclusive a oriunda da formação de etringita (em torno de 172 cm³/mol de sulfeto).

2.2.4. USO DE AGREGADOS CONTAMINADOS POR SULFETOS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO

Liu *et al.* (2018) comentam que ainda nos dias de hoje há dificuldade em padronizar os limites de contaminação permitidos para agregados a serem utilizados em estruturas de concreto, seja ela por cloreto ou sulfatos. Segundo os autores, os limites variam de país para país, permitindo que ainda haja discussão sobre o assunto. Hasparyk *et al.* (2003), por exemplo, julgam os agregados contendo sulfetos como materiais inadequados para o emprego em estruturas de concreto, não sendo recomendado seu uso. Contudo, situações específicas de distância e de falta de disponibilidade de agregados mais adequados fazem com o que sua utilização seja necessária.

No Brasil temos um caso real de adoção do teor de contaminação de agregados a serem utilizados em uma usina, a Usina Hidrelétrica de Irapé, Minas Gerais/Brasil (2006). Antes de sua

implantação foram feitos estudos de caracterização do maciço rochoso da área de fundação das estruturas. As análises nos maciços rochosos evidenciaram a ocorrência de pirita (em percentuais entre 4 e 10 % do volume), pirrotita e eventualmente calcopirita e esfalerita. A utilização dos agregados advindos da pedreira local foi condicionada a um limite máximo de 0,5% de enxofre total (S_{total}) da massa total do material (LIMA, 2009).

Pela necessidade de uso dos materiais contaminados, seja por escassez de recursos considerados mais apropriados ou por uma simples questão de custo, existem normatizações que estabelecem limites máximos de contaminação para o uso em estruturas de concreto. Segundo a Companhia Energética de Minas Gerais, CEMIG (2007), há algumas recomendações aplicadas no meio técnico, conforme apresentado no QUADRO 2.

Quadro 2. Recomendações aplicadas no meio técnico para o uso de agregados contaminados por sulfetos.

Comitê	Recomendação
Assembleia geral alemã para estudos de jazidas (1960)	Teor máximo de SO_3 no agregado é igual a 1% em peso total do material.
Comitê Internacional de Grandes Barragens (1965)	O teor de sulfatos e sulfetos deve ser determinado pelo método da química analítica e calculado em SO_3 . O valor não pode passar de 0,5% em peso dos agregados graúdos.
Norma Britânica – British Standard nº 1047	Fixa o máximo de sulfeto em 0,7% da massa total do agregado, expresso em SO_3 .
Regulamento Português do Betão (1971)	Para o concreto de cimento Portland as seguintes quantidades máximas de sulfeto com relação à massa de cimento: 0,2% de sulfeto para o concreto com adição de pozolana, 0,5% para concreto simples, 0,2% para concreto armado e 0,05% para concreto protendido. Para o concreto com cimento com escória de alto-forno não se tolera a presença de sulfeto no agregado.
Norma Francesa - AFNOR NF P18-540 (1997)	Para concretos hidráulicos, o limite máximo de S (enxofre) expresso em 1% de SO_3 ou 0,75% de pirita (FeS_2) em relação à massa de agregado.
Norma brasileira - NBR 7211 (2009)	Agregados que contenham sulfato podem ser utilizados, desde que o teor total, expresso em SO_4^{2-} , não ultrapasse 0,1% em massa. Caso o limite seja excedido, os agregados ainda podem ser utilizados, desde que o teor, em SO_4^{2-} , trazido ao concreto por todos os seus componentes não exceda 0,2% da massa total. O teor de sulfatos presente no agregado deve ser obtido de acordo com o procedimento da NBR 9917 (2009).
Norma Espanhola - UNE EN 1744-1(1999)	Fixa o teor máximo de SO_3 igual a 1% com relação ao peso total da amostra de concreto.
Instituto Americano de Concreto - ACI 201.2R-01 (1991)	Estabelece como limite 0,5% de SO_3 com relação ao peso total de agregado.

Fonte: Adaptado de CEMIG (2007).

Com base nos dados apresentados no QUADRO 2 considera-se necessária a discussão de alguns itens:

- A única normatização que limita o teor máximo de agregado contaminado por sulfetos com a massa total de cimento é o Regulamento Português do Betão (1971). Essa constatação é interessante, uma vez que o ataque interno está diretamente relacionado à disponibilidade dos produtos hidratados do cimento Portland.
- É interessante que as normas, a exemplo do Regulamento Português do Betão, apresentem uma diferenciação entre concretos simples e concretos com adições pozolânicas. Isto, porque uma vez que o uso de adições pozolânicas provoca o consumo de portlandita (HOPPE FILHO *et al.*, 2017) o pH do material pode ser influenciado, favorecendo a ocorrência dos mecanismos de corrosão e do ataque interno de sulfatos.
- Como a NBR 7211 (2009) traz uma consideração sobre todos os constituintes da mistura é necessária a avaliação do teor de sulfatos presente de forma individual. Sendo assim, tem-se que, o próprio cimento leva em sua composição adições de gipsita, com a finalidade de regular o tempo de pega, permitindo que o cimento permaneça trabalhável por pelo menos uma hora. Os cimentos Portland brasileiros possuem, em sua composição química, teores que variam de 0,8% a 3,0% de SO_3 (ITAMBÉ, 2008).
- A norma francesa AFNOR NF P18-540 (1997) foi substituída em 2011 pela AFNOR NF P18-545 (2011) sendo o teor estabelecido em função do enxofre “S” e não mais em “ SO_3 ”. A limitação do teor em função do enxofre vem sendo discutida e bem aceita nos últimos anos, uma vez que se tem o teor do contaminante em si disponível para a reação. A norma antiga foi tomada como base por ainda estabelecer o teor em SO_3 e ser comparativa as demais aplicadas neste estudo.
- Um parâmetro ainda variável entre as normas deve ser discutido. Em alguns casos a limitação da contaminação está relacionada à massa total de agregado miúdo, outros com a massa total de agregado graúdo ou ainda com a massa total de agregados. A análise, para cada caso, deve ser diferente, uma vez que a disponibilidade do material torna-se diferente pelo seu tamanho e superfície específica. Tanto Gomides (2009), como Goto *et al.* (2016), indicam que os sulfetos presentes nos agregados miúdos se alteraram mais quando comparados aos agregados graúdos. Segundo os autores, o fato

é justificado pela maior superfície específica dos sulfetos e consequente velocidade do processo de corrosão e mecanismos de deterioração.

2.3. ESTUDOS NA ÁREA DE REAÇÃO SULFÁTICA INTERNA (RSI)

Nos últimos anos alguns estudos tiveram por objetivo analisar o ataque interno de sulfatos. Neste item estão descritos os principais estudos realizados na área de reação sulfática interna, em âmbito nacional e internacional, nos últimos 15 anos.

Hasparyk *et al.* (2005) (a) analisaram possíveis metodologias para quantificação do teor de sulfetos em rochas. O trabalho teve por objetivo avaliar os métodos de análise gravimétrica por via úmida e análise visual por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que a análise gravimétrica apresentou problemas na análise quantitativa, pois o processo de dissolução da amostra levou a perdas do sulfeto na forma de gás. Entretanto, pela simples e rápida metodologia do método, os autores o julgaram interessante para a identificação da presença de sulfetos. Já o segundo método revelou-se trabalhoso, pois a quantificação era realizada em seções polidas, não sendo recomendado pelos autores.

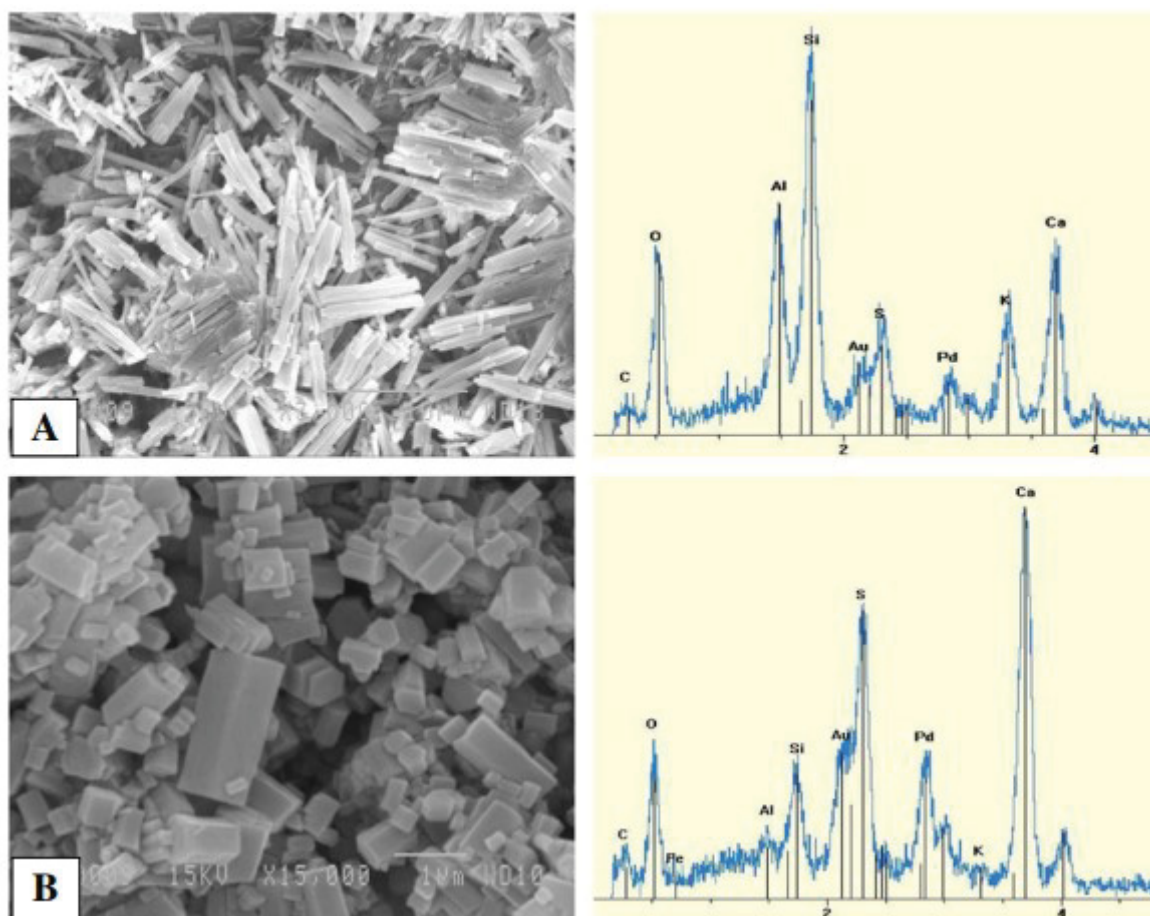
Hasparyk *et al.* (2005) (b) avaliaram a oxidação de agregados sulfetados na presença de dois tipos de cimentos brasileiros considerados resistentes aos sulfatos (CP IV-32 RS e CP III-32 RS). Os autores adotaram uma metodologia para aceleração do processo de alteração dos sulfetos, que consistiu na microfissuração das amostras, em uma prensa servo-controlada, e posteriormente na exposição à três soluções químicas: água natural, hidróxido de cálcio e ácido sulfúrico. Para análise das propriedades dos materiais foram realizados ensaios de resistência à compressão, módulo de elasticidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX) e expansão, até os 90 dias das amostras. Os resultados não indicaram prejuízo na resistência à compressão nem no módulo de elasticidade, para os dois tipos de cimento, o mesmo ocorreu para o ensaio de expansão, que não indicou para nenhum dos casos uma alteração volumétrica significativa. No ensaio de MEV e no ensaio de DRX foi notado, aos 90 dias de idade, a formação de produtos aciculares, com a presença de enxofre e alumínio, sugerindo a presença de etringita.

Gomides *et al.* (2007) também analisaram a influência da presença de sulfetos em misturas com diferentes tipos de cimentos, sendo eles: CP II F-32, CP III-40 RS e CP IV-32. Contudo, este estudo teve enfoque na análise da expansão em concretos dosados com agregados graúdos e miúdos que continham sulfetos. A metodologia empregada para acelerar o processo de oxidação dos sulfetos neste caso foi a permanência dos corpos de prova em câmara úmida com U.R. superior a 90%, garantindo

a presença de oxigênio e temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ por 870 dias. Foram adotadas duas diferentes técnicas para a determinação das alterações volumétricas dos corpos de prova: uso de extensômetros de resistência elétrica do tipo Carlson e uso de relógio comparador acoplado a um pórtico padrão. Segundo os autores os dois métodos de leitura de expansão mostraram-se apropriados, sendo o segundo método considerado mais viável economicamente em relação ao extensômetro de resistência elétrica. Quanto à metodologia para aceleração da oxidação dos sulfetos foi percebido pelos autores que o objetivo foi atingido satisfatoriamente, sendo assim considerada uma técnica apropriada para a aceleração do processo. Por fim, analisando os cimentos empregados, percebeu-se que o CP III-40 RS apresentou um melhor desempenho em relação ao CP II F-32 e CP IV-32.

Rodrigues *et al.* (2012) realizaram um estudo em estruturas reais em Trois-Rivières (Quebec/Canadá). Os autores investigaram edificações, por meio da retirada de amostras das mesmas, que apresentavam em suas fundações um quadro generalizado de fissuração. Os concretos foram levados para laboratório para a identificação de contaminantes e a análise dos produtos oriundos do ataque, por meio das técnicas de petrografia, microscopia eletrônica de varredura com EDS e difratometria de raios-X. Os autores confirmaram a presença de pirrotita e danos gerados à matriz cimentícia, com a identificação de etringita (FIGURA 4A), gipsita (FIGURA 4B) e taumasita, além de fissuras derivadas dos produtos expansivos.

Figura 4. Imagens apresentadas no estudo de Rodrigues *et al.* (2012) que confirmaram a presença de etringita (A) e gipsita (B) nas análises de MEV com EDS.



Fonte: Rodrigues *et al.* (2012).

Oliveira, Cavalaro e Aguado (2013) propuseram um modelo para quantificar a cinética do ataque interno de sulfatos em estruturas de concreto. O modelo considera a expansão potencial total do concreto, sendo causada por duas origens distintas: a oxidação dos sulfetos presentes e a formação de etringita. A expansão potencial é transformada em expansão real pela multiplicação da mesma por um coeficiente de correção, uma vez que nem toda a expansão causará variação dimensional, pela existência de poros na matriz. Segundo os autores, o modelo proposto é interessante sob o ponto de vista de estimativa das expansões que podem ser geradas pelo ataque.

Pereira *et al.* (2015) avaliaram o efeito do teor de substituição de areia por pirita nos resultados de ensaio acelerado de expansão de ataque por sulfatos conforme a NBR 13583 (2014) (expansões de argamassas imersas em solução de sulfato de sódio). Foram avaliados quatro teores de contaminação por pirita: 0%, 1%, 5% e 10%; e duas soluções de imersão: sulfato de sódio e água saturada com cal. Segundo os autores, notou-se que, quando expostas à solução de sulfato de sódio, as barras apresentam comportamento distinto somente para a contaminação de 10%, havendo bastante

oscilação ao longo do tempo e, em alguns momentos, maiores valores de expansão quando comparadas as demais. Quando expostas à solução de água saturada com cal, não foi possível a identificação de um comportamento padrão entre os teores utilizados, porém a argamassa que apresentou maior pico de expansão possuía em sua composição 10% de contaminação.

Um teste acelerado para avaliação do potencial deteriorante de agregados contaminados por sulfetos em barras de argamassa (25x25x285) mm foi proposto por Rodrigues, Duchesne e Fournier (2015). Os autores determinaram diferentes condições aceleradas para a ocorrência do ataque, sendo a exposição realizada durante 90 dias. As condições consistiram na alternância de exposição a diferentes soluções (peróxido e hipoclorito de sódio) e ciclagens (60% - 80% de umidade relativa). A análise realizada permitiu inferir sobre a fragilidade das séries com agregado contaminado (FIGURA 5), diferenciando-os das séries sem contaminação.

Figura 5. Barra com agregado contaminado após 118 dias de exposição nas soluções.

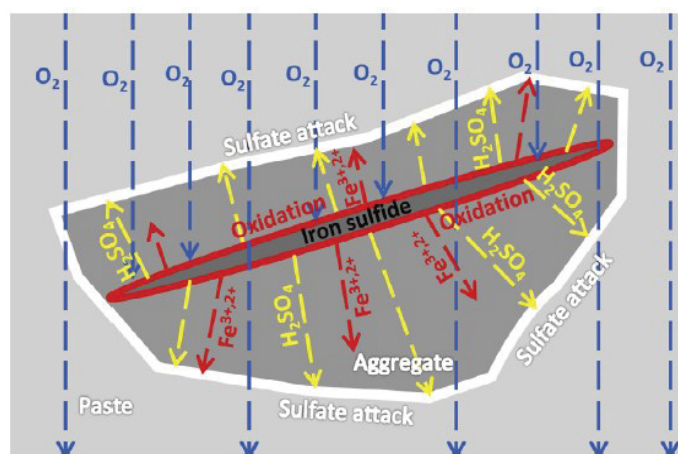


Fonte: Rodrigues, Duchesne e Fournier (2015).

Song, Chen e Jiang (2016) citam três possíveis alternativas a serem realizadas em concreto para melhoramento das propriedades do material tal que este não seja susceptível ao ataque. A primeira alternativa citada pelos autores seria o aumento da resistência à permeabilidade, já que sem água a ocorrência do ataque seria diminuída. O segundo ponto seria o processo de hidratação do cimento, pois diminuindo a quantidade de aluminato de cálcio (C_3A) a quantidade de etringita seria controlada também. E o terceiro, e último ponto, seria o estudo de difusão de íons no interior do material, pois com fluxo interrompido ou diminuído a velocidade do ataque seria menor.

Campos, López e Aguado (2016) apresentaram um modelo para difusão de reações do ataque interno de sulfatos. O modelo considera a difusão do processo com base na Lei de Fick, tendo como parâmetros de entrada os dados da quantidade de sulfetos (pirrotita, neste caso), concentração de oxigênio, concentração inicial de Fe^+ , coeficiente de difusão do oxigênio, disponibilidade de água e temperatura do ambiente (FIGURA 6). Após realização do modelo em dois casos reais, os autores o propõem como metodologia de análise para estruturas contaminadas.

Figura 6. Esquema de oxidação do mineral sulfetado proposto pelos autores.



Fonte: Campos, López e Aguado (2016).

Guirguis e Shehata (2017) propõem um teste para avaliar a evolução da oxidação de sulfetos minerais em agregados graúdos para concreto. O método consiste na imersão de uma amostra de agregado em um agente oxidante (3%NaCl, 3%H₂O₂, 6%NaClO e solução de cal) e o acompanhamento da perda de massa. Os resultados indicaram que as amostras sem contaminação por sulfetos apresentaram perda de massa inferior a 1,0%, enquanto as contaminadas apresentaram perda de massa superior a 3,5% e mudanças de coloração no teste.

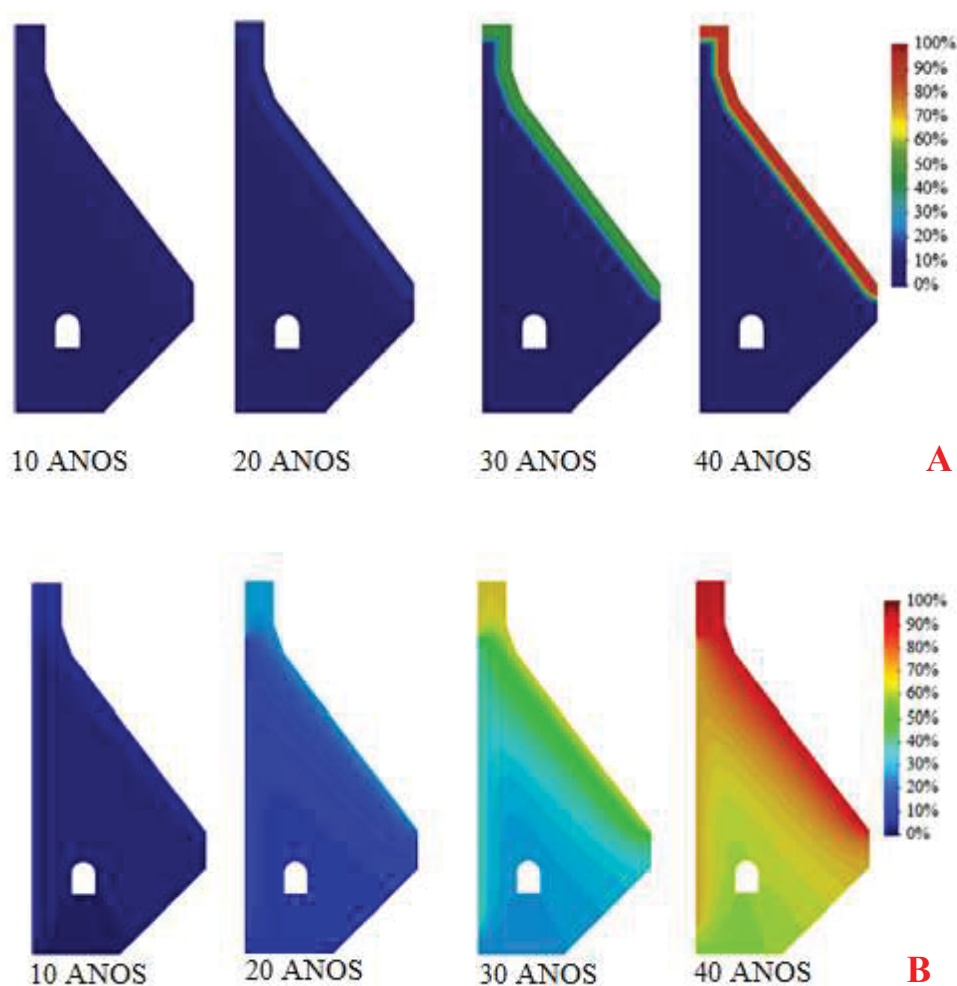
Genovés *et al.* (2017) aplicaram as técnicas de ultrassom e espectroscopia de impacto para monitoramento do ataque interno de sulfatos em pastas cimentícias contaminadas (0% e 2% de SO₃ com relação a massa de cimento). Os autores destacam a importância do uso de ensaios não destrutivos e microscópicos para monitoramento do ataque. Segundo os autores, as técnicas aplicadas foram sensíveis às mudanças nas pastas mais danificadas (2% SO₃), indicando diferenças comportamentais para expansões superiores a 0,04%.

Bulatović *et al.* (2017) analisaram concretos dosados com agregados naturais e reciclados para avaliação da susceptibilidade do último quanto ao ataque de sulfatos. O estudo foi feito por meio da análise comparativa dos parâmetros mecânicos do concreto. Segundo os autores, foi possível verificar que o concreto com agregado reciclado é mais sensível à degradação de sulfato do que o agregado natural.

Campos *et al.* (2018) estudaram o ataque interno de sulfatos e a reação álcali-agregado, por meio de análises numéricas, em elementos finitos, 2D e 3D. Segundo os autores, a ocorrência dos dois ataques de forma simultânea não é comum, no entanto existem alguns casos, já diagnosticados, na Espanha, que apresentam os dois mecanismos atuantes. A modelagem das reações expansivas, de ambos os ataques, permite, de acordo os autores, estimar a vida útil das estruturas de concreto e definir

a estratégia de reabilitação das mesmas. Na FIGURA 7 A e B são apresentados os modelos de análise para a evolução das expansões em estruturas afetadas pelo ataque interno de sulfatos e reação álcali-agregado, respectivamente. Os resultados das análises indicam que a RSI se desenvolve em uma área próxima à face jusante da barragem, sem sinais de expansão no interior da mesma, diferente do observado no RAA (FIG. 7 B). Por fim, analisando comparativamente os modelos, os autores concluíram que a cinética das duas reações estudadas é diferente, sendo a RSI mais rápida, maiores magnitudes de expansões e com deslocamentos horizontais, não verticais como observados nos modelos de RAA.

Figura 7. Evolução da expansão devido ao ataque interno de sulfatos (A) e reação álcali-agregado (B).



Fonte: Campos *et al.* (2018).

2.4. CORROSÃO DE ARMADURAS EM CONCRETO ARMADO

Segundo Pradhan (2014), a corrosão de armaduras de concreto é o mecanismo deteriorante mais significativo para estruturas armadas. Gentil (1996) define corrosão como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por meio de ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos. A interação entre o material e o meio originam alterações prejudiciais e indesejáveis, sofridas pelo material, tornando-o inadequado para o uso.

Bauer (1994) apresentou uma definição semelhante para a corrosão, sendo ela a transformação não intencional de um metal, a partir de suas superfícies expostas, em compostos não aderentes, solúveis ou despersíveis no ambiente em que o metal se encontra. A corrosão das armaduras é caracterizada por ser um processo físico-químico que gera os denominados produtos de corrosão, óxidos e hidróxidos de ferro. Esses, por sua vez, ocupam um volume superior ao originalmente ocupado pelas barras de aço (ANDRADE, 2001).

Helene (1993) descreveu que, em relação à deterioração do aço, são dois os processos de corrosão possíveis de ocorrer: o denominado de corrosão eletroquímica, o principal em se tratando da corrosão de armaduras, e o de oxidação direta, chamado de corrosão seca. Segundo o mesmo autor, a oxidação direta ocorre com a reação direta dos átomos do aço com o oxigênio, porém, este tipo de corrosão pode ter significância apenas em altas temperaturas, já que é lenta à temperatura ambiente.

A corrosão das armaduras no interior do concreto é um processo eletroquímico, que ocorre na interface concreto/aço, no qual a armadura é oxidada nas soluções dos poros do concreto (CABRERA, 1996).

O processo corrosivo pressupõe a formação de uma pilha eletroquímica, em que há a presença de um ânodo, caracterizado pela passagem do material do estado metálico para o estado iônico (oxidação), um cátodo, no qual são consumidos os elétrons gerados na região anódica (redução), uma diferença de potencial entre ambos, sendo o ânodo de potencial mais eletronegativo, uma ligação metálica entre o ânodo e o cátodo, que pode ser caracterizada pelo mesmo material metálico, e uma ligação externa, caracterizada pela condução iônica através do eletrólito (FIGUEIREDO e MEIRA, 2013).

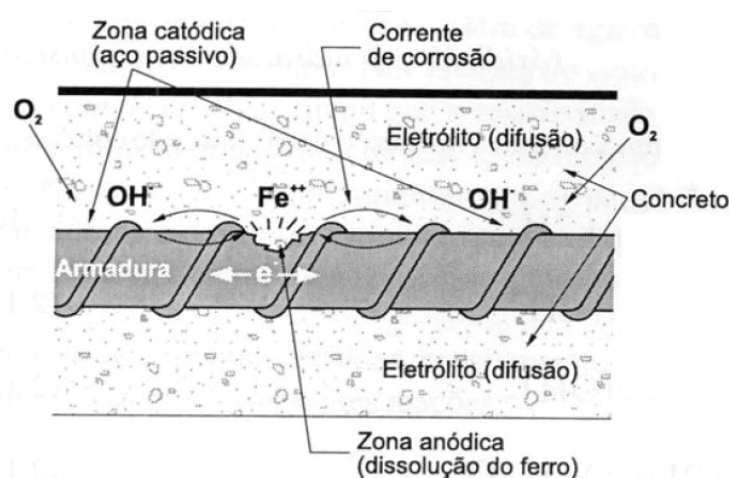
O eletrólito é entendido como o meio de ocorrência de pilhas ou células de corrosão eletroquímica, capaz de permitir a mobilidade de íons que precisam se combinar para a formação dos produtos da corrosão. No concreto, é constituído pela solução intersticial aquosa que contém íons em solução (CUNHA e HELENE, 2001).

Cascudo (1997) afirma que a diferença de potencial (DDP), a qual estabelece as zonas anódica e catódica nas regiões adjacentes da armadura, pode ser originada por diversas situações como:

diferença de umidade, concentração salina, solicitações mecânicas, impurezas no metal, heterogeneidades do concreto, pela carbonatação, pela presença de íons ou aeração diferencial, sendo esta última a principal causadora de DDP.

O mesmo autor ainda explica que o oxigênio (O_2) é necessário ao processo, pois participa das reações químicas envolvidas na formação dos óxidos e hidróxidos (Fe_3O_4 e $Fe(OH)_2$), como apresentado na FIGURA 8. O oxigênio deve estar em estado dissolvido para que seja consumido na reação e sua indisponibilidade é um obstáculo para a corrosão nas regiões catódicas.

Figura 8. Pilha eletroquímica de corrosão da armadura do concreto.



Fonte: Cunha e Helene (2001).

Segundo Cunha e Helene (2001) a presença de agentes agressivos pode acelerar a corrosão, entre eles o dióxido de carbono (CO_2) e os íons cloretos (Cl^-). Isto se trata de uma quarta condição que pode existir, pois influenciam o início e a velocidade do processo corrosivo, por atuarem diretamente nas reações necessárias ao desenvolvimento do processo, acentuando a DDP e tornando mais fácil a dissolução da camada de passivação.

Normalmente a armadura no interior do concreto encontra-se protegida do fenômeno corrosivo, por conta da alta alcalinidade do concreto (pH entre 12,7 e 13,8) (HUET *et al.*, 2005; VOLPI *et al.*, 2015). Este nível de pH favorece a formação de uma película de óxidos muito fina e compacta, passivante, resistente e aderente sobre a superfície da armadura, composta de óxido de ferro (Fe_2O_3) estável (FREIRE *et al.*, 2009).

Segundo Helene (1993), a combinação da ferrugem superficial ($Fe(OH)_3$) com a portlandita ($Ca(OH)_2$) presente na pasta hidratada de cimento, origina a película de passivação, ou seja, o ferrato de cálcio ($CaO.Fe_2O_3$), como descrito na EQUAÇÃO 5.



Segundo Sánchez *et al.* (2006), a camada que mantém a armadura passiva é formada por uma camada interna de Fe_3O_4 (magnetita) e uma camada externa de Fe_2O_3 (hematita). Essa camada reduz a taxa de corrosão do aço a valores insignificantes. De acordo com Helene (2003), estes valores de velocidade de corrosão do aço podem chegar a 1 $\mu\text{m}/\text{ano}$ em condições de passividade, valor que é considerado desprezível.

Mantidas as condições de pH e de potencial, a película passivadora protege a armadura da corrosão. Contudo, esta camada pode ser destruída pela penetração de agentes agressivos que alteram estas condições como, por exemplo, o mecanismo de carbonatação do concreto, propiciando o início do processo de corrosão. A destruição da camada passivante é chamada de fenômeno de despassivação (CUNHA e HELENE, 2001).

2.5. ESTUDOS NA ÁREA DE CORROSÃO DE ARMADURAS EM CONCRETO ARMADO COM CONTAMINAÇÃO POR SULFATO

De modo geral, os estudos relacionados com corrosão em estruturas de concreto analisam o fenômeno sob o ponto de vista da carbonatação (redução do pH) ou cloretos (difusão de íons), por estes serem os principais agentes agressivos responsáveis pelo mecanismo deteriorante (ABDELATIF, OZBOLT e GAMBARELLI, 2018). Desta forma, encontrou-se dificuldade na apresentação de estudos que relacionassem o fenômeno de corrosão ao ataque interno de sulfatos. Diante disso, este item procurou apresentar os trabalhos mais recentes que relacionassem o fenômeno à presença de sulfato, sendo ela interna ou externa.

Pradhan (2014) analisou a exposição cíclica de amostras armadas (5,2x32x32) cm em soluções agressivas com íons sulfato e cloreto por 300 dias corridos. O autor avaliou os parâmetros de potencial de corrosão, velocidade de corrosão e resistividade elétrica para diferentes concretos sob diferentes exposições. Segundo o autor, a solução mais agressiva à armadura foi a de sulfato de magnésio, quando esta foi comparada com as soluções de sulfato de sódio e cloreto de sódio.

Liu *et al.* (2016) aplicaram as técnicas de potencial de corrosão, polarização linear e impedância eletroquímica para investigar o comportamento de corrosão de aços submetidos ao ataque de cloreto e sulfato, em solução simulada de poros de concreto. Segundo os autores, as técnicas empregadas foram eficazes na detecção do comportamento corrosivo dos aços. Os resultados indicaram que as soluções de sulfato apresentam risco de corrosão mais agressivo ao aço, quando

comparado ao cloreto, e que, independente do contaminante presente, sulfato ou cloreto, quanto maior a disponibilidade na solução maior é a corrosão.

Stanaszek-Tomal e Fiertak (2016) discutiram o mecanismo de corrosão causado por microorganismos, associados à produção de ácido sulfúrico, em estações de tratamento de esgoto. Segundo os autores, as superfícies de concreto, sujeitas à ação dos gases gerados, podem ter o pH alterado de 13 para 6 em um ataque microbiológico, em que a concentração de ácido sulfúrico pode variar de 5 a 10%. O mecanismo da corrosão foi justificado pela queda do pH e consequente despassivação das armaduras internas ao concreto.

Shaheen e Pradhan (2017) analisaram a influência do íon sulfato, em conjunto com íons cloretos, na corrosão de armaduras de concreto. Os autores utilizaram as técnicas de DRX e espectroscopia FTIR para identificação dos produtos formados. Analisando comparativamente as soluções contaminadas utilizadas, por Na_2SO_4 e MgSO_4 , os autores indicam a solução de MgSO_4 como mais prejudicial, pela maior redução da camada passiva da armadura.

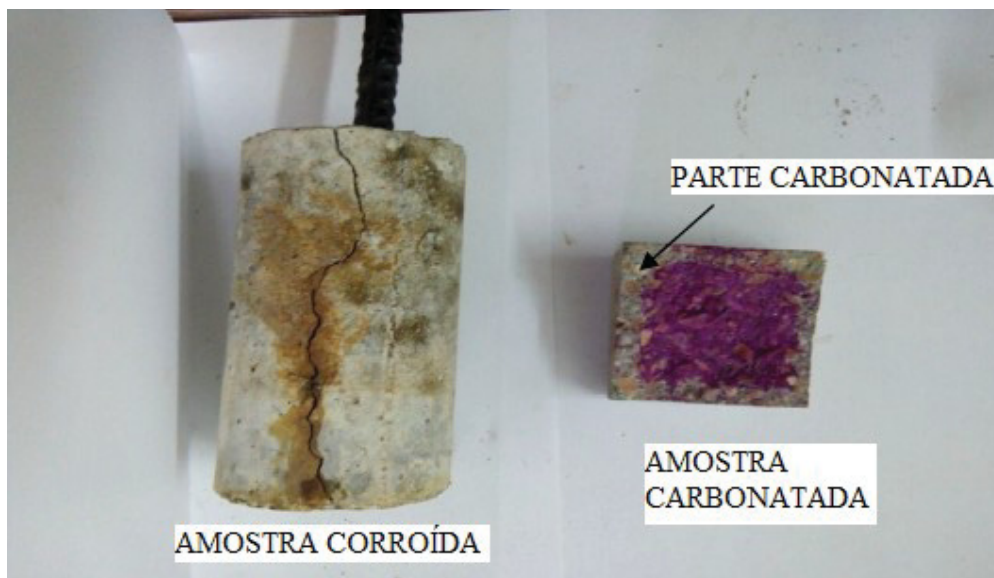
Liu *et al.* (2018) realizaram um estudo experimental de concretos dosados com agregados marinhos, com contaminação por cloretos e sulfatos, para avaliar a corrosão das armaduras internas a esses materiais, sob o ponto de vista da carbonatação e de perda de massa. Os autores destacaram os resultados delimitando os teores de cloretos a serem empregados, sendo de 0,18% de cloreto no agregado ou 0,34% do concreto. O trabalho enfatizou a importância de se permitir o uso do agregado contaminado até certo limite, sendo este delimitado visando a durabilidade do material, uma vez que se tem uma quantidade muito grande de areia marinha disponível.

Yang *et al.* (2018) analisaram o ataque de ácido sulfúrico biogênico em concretos de cimento Portland comum e concretos de cimento sulfoaluminato. Os autores analisaram a corrosão do ácido sulfúrico pela formação de novos produtos (MEV, DRX e FTIR), da perda de massa da armadura e resistência à compressão dos corpos de prova. Os resultados indicaram a presença de produtos deletérios e perda de massa da armadura em maior proporção para o concreto de cimento Portland comum.

Elmoaty (2018) realizou um estudo de quatro anos para análise da resistência a corrosão de concretos (7x7x7) cm dosados com agregados contaminados por sulfetos. O estudo analisou o impacto do uso de agregados contaminados nos fenômenos de carbonatação e da perda de massa (FIGURA 9). Os agregados foram contaminados em diferentes teores de SO_3 (0,0%, 0,2%, 0,4%, 0,6% e 1,0%), por soluções de sulfato de sódio, sulfato de cálcio e sulfato de magnésio. Os resultados indicaram que quanto maior a contaminação por sulfatos, pior tende a ser o resultado quanto à profundidade de carbonatação (mm). O autor ainda observou que o pior caso foi identificado para a contaminação por sulfato de magnésio. A análise da perda de massa indicou que as barras dos

concretos de maiores contaminações obtiveram os maiores valores, sendo de 26,3% para o sulfato de magnésio, 13,5% a mais que as outras soluções.

Figura 9. Corrosão e carbonatação visual nos concretos contaminados.



Fonte: Elmoaty (2018).

Cabe destacar que grande parte dos estudos apresentados neste item analisaram de forma associada o ataque por sulfatos e o ataque por cloretos, sendo poucos os que dão ênfase somente ao ataque por sulfatos.

A partir dos itens apresentados na fundamentação teórica foi possível compreender a ação do enxofre quando associado a misturas cimentícias desde as primeiras idades. Cabe destacar que a literatura apresenta as variáveis de influência no ataque interno de sulfatos, mas ainda, não há um consenso sobre o teor limite de contaminação que poderia ser utilizado em estruturas de concreto sem que houvesse prejuízo nas propriedades das mesmas.

Levando em consideração o exposto, os capítulos exibidos na sequência apresentarão os ensaios realizados, bem como os resultados obtidos, de modo a auxiliar na discussão dos diferentes teores de contaminação aplicados no estudo.

3. ESTUDO DE AGREGADOS CONTAMINADOS POR SULFETOS

3.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE

A análise da evolução de oxidação dos agregados contaminados por enxofre permite a avaliação da cinética do processo, em função das características físicas e químicas dos agregados e também do meio no qual estes estão inseridos. Por estes motivos e pela vantagem de se ter uma metodologia simplificada de avaliação dos teores de sulfetos presentes nos agregados, este trabalho apresenta possíveis ensaios a serem realizados para a diferenciação de agregados contaminados por sulfetos.

Assim como Hasparyk *et al.* (2005) (a) e Guirguis e Shehata (2017) propuseram uma metodologia de análise da oxidação de agregados contaminados por sulfetos, este trabalho visa analisar o comportamento desses, ao longo do tempo, quando estão sujeitos a condições favoráveis ao ataque de sulfatos (disponibilidade de água e oxigênio).

A pesquisa desenvolvida neste capítulo foi iniciada no estudo de Capraro (2016) e baseada em uma técnica já descrita por Oliveira (2011). A técnica citada propõe uma metodologia para avaliar a evolução da oxidação de agregados contaminados por sulfetos, de acordo com a granulometria do material. Como o foco do presente trabalho é a avaliação de diferentes teores de contaminação dos agregados e não da granulometria, foram analisados diferentes teores de contaminação por pirita, os mesmos que serão empregados nas outras etapas deste estudo, e também um agregado contaminado naturalmente por sulfato, todos dentro da mesma faixa granulométrica.

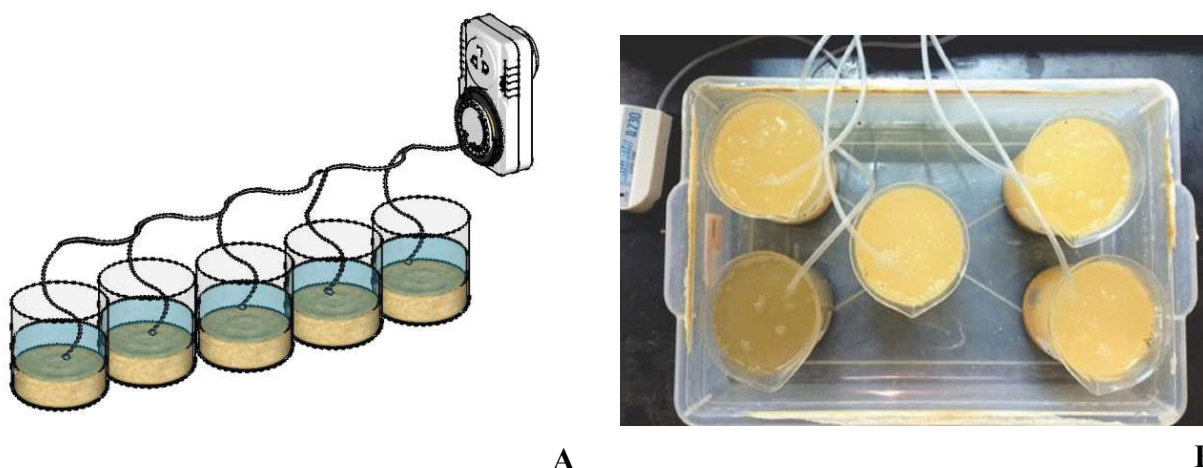
Os teores de contaminação adotados foram estudados sob a exposição a duas diferentes soluções, água destilada e água saturada com hidróxido de cálcio. A análise apresentada neste estudo difere-se do apresentado em Capraro (2016) pela inclusão da segunda condição de exposição (água saturada com hidróxido de cálcio) e pela inclusão de um ensaio, teor de sulfatos dissolvidos pela técnica de cromatografia líquida.

A análise dos parâmetros avaliados nesta etapa, pH, condutividade elétrica, potencial elétrico, teor de sólidos dissolvidos e teor de sulfatos dissolvidos, permitiu a diferenciação entre as séries, distinguindo o comportamento em função do teor estudado, sendo possível uma análise semi quantitativa do teor empregado em cada mistura.

3.2.MÉTODOS

Esta etapa do estudo avaliou o comportamento de dez soluções distintas, separadas em duas séries, uma com água destilada pura e outra com água destilada misturada com hidróxido de cálcio, esta última para representar a condição de alcalinidade dos poros no interior do concreto. Cada solução foi alocada em um recipiente de 1000 ml, sendo este constantemente aerado por mangueiras conectadas, de 4 mm de diâmetro, e uma bomba de ar (Big Air Super Pump), conforme FIGURA 10.

Figura 10. Representação do ensaio de evolução da oxidação dos agregados. A – Representação esquemática; B – Ensaio real sendo realizado.



Fonte: A - O autor (2019) B – Capraro (2016).

Nos ensaios foram empregados três tipos de materiais distintos: uma areia natural (sem contaminação por SO_3); pirita (FeS_2), originária do processo de beneficiamento do carvão mineral; e um agregado miúdo naturalmente contaminado com pirita, originário de uma fonte de agregado empregado em uma obra real regional.

Cada recipiente de cada série recebeu 300 g de amostra, sendo essa massa total dada pela composição de agregado natural (sem contaminação por sulfeto) e pirita (em quatro teores distintos - nos casos de contaminação artificial), e agregado naturalmente contaminado (no caso de contaminação natural).

Os teores artificiais de contaminação adotados para a pesquisa foram obtidos de duas recomendações internacionais. Os documentos base determinam o teor de SO_3 limite, com relação a massa total dos agregados da mistura, para a utilização do agregado na confecção de concretos estruturais.

A norma francesa, NF P18-540 (1997), permite o uso de agregados contaminados, desde que o teor de óxido sulfúrico (SO_3) não ultrapasse 1% do total de agregados, em massa. Já o Instituto Americano do Concreto (ACI) é um pouco mais rígido, estabelecendo uma porcentagem limite de SO_3 igual a 0,5 % com relação ao peso total de agregado. De forma a avaliar os dois teores propostos e um limite superior a ambos, foram adotados os quatro teores a seguir: 0,0% SO_3 ; 0,5% SO_3 ; 1,0% SO_3 ; 5,0% SO_3 .

Como neste estudo foi aplicada a pirita como material contaminante, os teores escolhidos para a pesquisa tiveram que ser transformados estequiometricamente para teores em FeS_2 (pirita), considerando que essa, quando oxidada, transforma-se inteiramente em SO_3 . Os cálculos estequiométricos, apresentados em Capraro (2016), indicam que o fator estequiométrico entre os dois compostos, SO_3 e FeS_2 , é igual a 0,75, ou seja, $\text{FeS}_2 = 0,75 \text{ SO}_3$.

Levando em consideração o fator mencionado, na TABELA 1, são apresentadas as relações entre os teores de SO_3 e de FeS_2 (pirita), ambos em relação à massa total de agregados da amostra.

Tabela 1. Teores de contaminação proporcionais em SO_3 e pirita.

Teor de SO_3	Teor de pirita
0,00%	0,00%
0,50%	0,38%
1,00%	0,75%
5,00%	3,75%

Levando em consideração os teores de contaminação proporcionais entre os compostos e a amostra a ser ensaiada (300 g) foram obtidas as massas de cada material a ser utilizado no ensaio, TABELA 2.

Tabela 2. Amostras do ensaio de evolução de oxidação nos agregados.

RECIPIENTE	TEOR DE ENXOFRE	MASSA TOTAL AGREGADO NATURAL (g)	MASSA TOTAL DE CONTAMINANTE (g)	MASSA TOTAL DA AMOSTRA (g)
Ref. (0,0%)	0,00%	300,0	0	300
SO_3 (0,5%)	0,50%	298,5	1,5	300
SO_3 (1,0%)	1,00%	297,0	3	300
SO_3 (5,0%)	5,00%	285,0	15	300
A.C.*	-	-	-	300

*Agregado contaminado naturalmente

Cada recipiente, após colocadas as 300 g de amostra de cada grupo, foi preenchido com 500 ml de solução. Este ensaio foi replicado em duas séries, em uma com água destilada pura e a outra com hidróxido de cálcio. As soluções foram analisadas por 60 dias corridos, sendo as variáveis de resposta dessa etapa as leituras de condutividade elétrica, teor de sólidos dissolvidos, pH, potencial elétrico e sulfatos dissolvidos.

Foram realizadas leituras diárias para todos os ensaios citados acima, excetuando-se o teor de sulfatos, que foi medido nas seguintes idades pré-determinadas: 2, 28, 60 dias. Para leituras de condutividade elétrica e teor de sólidos dissolvidos (S.T.D.), utilizou-se o condutivímetro mCA-150. Nas leituras de pH e potencial elétrico foi utilizado o medidor de pH MPa-210, ambos equipamentos fabricados pela empresa TecnoPON.

Para determinação do teor de sulfatos foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, em inglês: High performance liquid chromatography, HPLC), que é um método de separação de compostos químicos em solução. Para a análise, foi utilizado o dispositivo Compact IC 761 Metrohm, um aparelho de medição controlado por computador para análise de íons cromatográficos, dos quais os sulfatos são integrantes.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1. Agregado miúdo

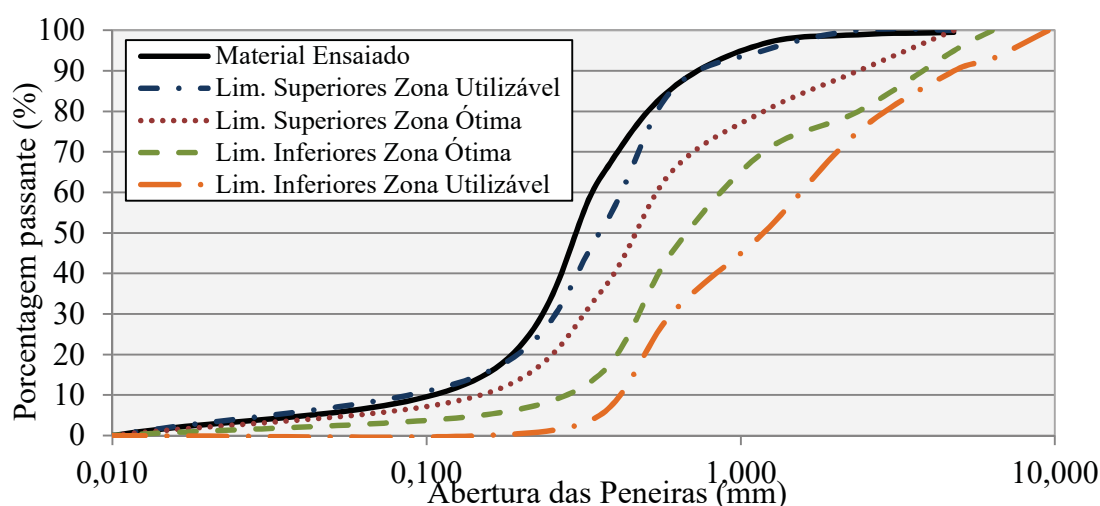
O agregado miúdo empregado foi o mesmo utilizado em Capraro (2016), uma areia natural proveniente da região de São Luiz do Purunã. As características físicas principais do material como: massa específica, massa unitária, teor de material pulverulento, módulo de finura e curva granulométrica foram obtidas com base nas recomendações normativas e estão apresentados nas TABELA 3 e FIGURA 11. As curvas granulométricas apresentadas expõem não somente a curva do material, mas também as faixas propostas na NBR 248 (2003), zonas utilizáveis e ótimas.

Tabela 3. Caracterização agregado miúdo.

Propriedade	Valor obtido no ensaio	Norma técnica
Massa Específica (g/cm ³)	2,380	NBR NM 52 (2009)
Massa Unitária (g/cm ³)	1,496	NBR NM 45 (2006)
Teor de pulverulentos (%)	10,130	NBR NM 46 (2003)
Módulo de finura	1,410	NBR NM 248 (2003)

Fonte: Capraro (2016).

Figura 11. Curva granulométrica do agregado miúdo conforme NBR 7211 (2009).



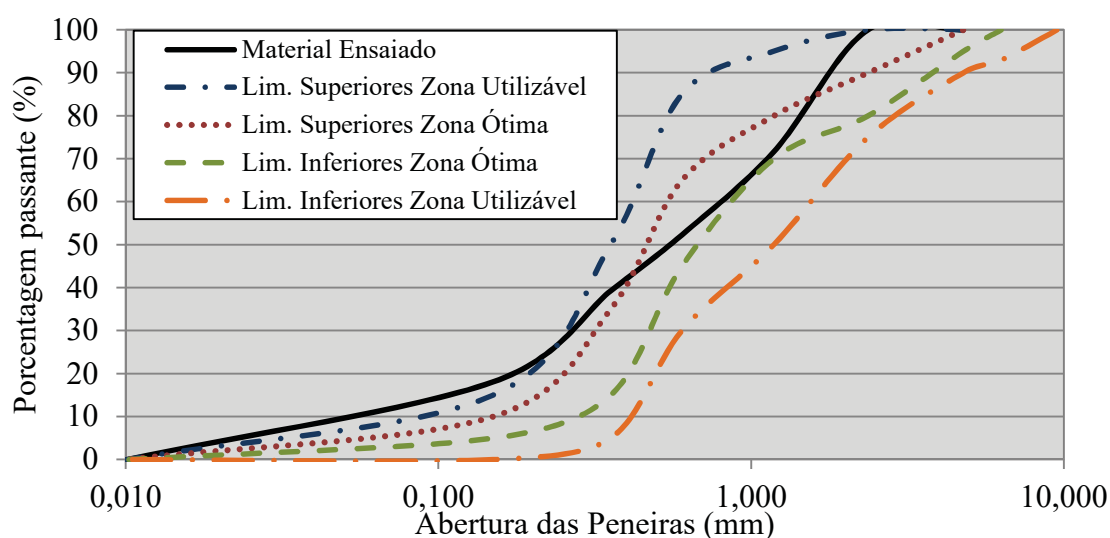
Fonte: Capraro (2016).

3.3.2. Material Contaminado empregado em substituição ao agregado miúdo - Pirita

O material contaminado utilizado em conjunto com o agregado miúdo natural, também utilizado em Capraro (2016), é proveniente da região de Figueira – Paraná, Brasil. Esse material é um resíduo do processo de beneficiamento do carvão mineral.

O material foi o mesmo utilizado por Pereira (2015), assim sendo parte da caracterização descrita neste item foi obtida desse trabalho. A pirita apresentou massa específica igual a $4,95 \text{ g/cm}^3$ (NBR NM 52, 2009) e pelo processo de moagem utilizado é um material passante pela peneira 2,4 mm. A distribuição granulométrica pode ser observada na FIGURA 12.

Figura 12. Curva granulométrica da pirita.



Fonte: Capraro (2016).

Na TABELA 4 estão apresentados os resultados obtidos na análise de FRX para caracterização química do material. Nota-se o alto valor de perda ao fogo (40%), que neste caso é justificado em partes pela presença de material carbonoso junto à pirita.

Ainda, pela caracterização química do material por FRX foi possível a obtenção da pureza do material estudado. Por meio de cálculos estequiométricos, realizados por Pereira (2015), identificou-se um teor médio de pirita em torno de 94% em massa.

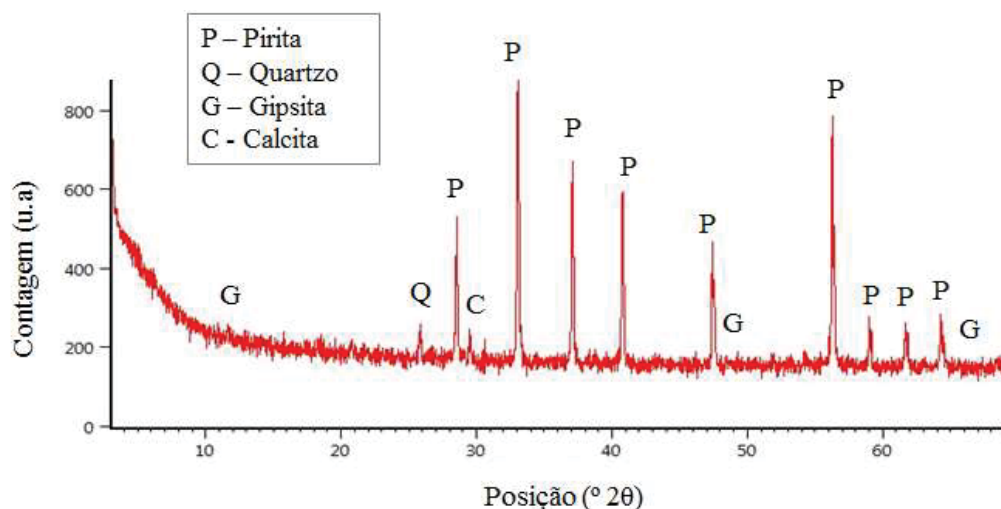
Tabela 4. Caracterização química da pirita por fluorescência de raios-X.

SO ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	As ₂ O ₃ (%)	ZnO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	P.F. (%)
35,50	20,40	1,50	1,40	0,60	0,20	0,10	0,10	<0,10	<0,10	<0,10	40,0

Fonte: Pereira (2015).

Na FIGURA 13 é apresentado o difratograma do material empregado para a contaminação artificial do agregado natural. É possível perceber que na grande maioria dos casos os picos são identificados com a pirita, mas que a amostra contém também quartzo, gipsita e calcita.

Figura 13. Difratograma de raios-X do material empregado como contaminantes das pastas - pirita.



Fonte: O autor (2019).

A moagem do material contaminado foi realizada em um moinho de martelos e a condição para paralização da atividade foi a passagem de todo material pela peneira de 2,4 mm. Como o

enfoque do estudo não foi a avaliação da cinética do processo de oxidação da pirita em função de diferentes granulometrias, todo o material avaliado ficou dentro da mesma faixa granulométrica.

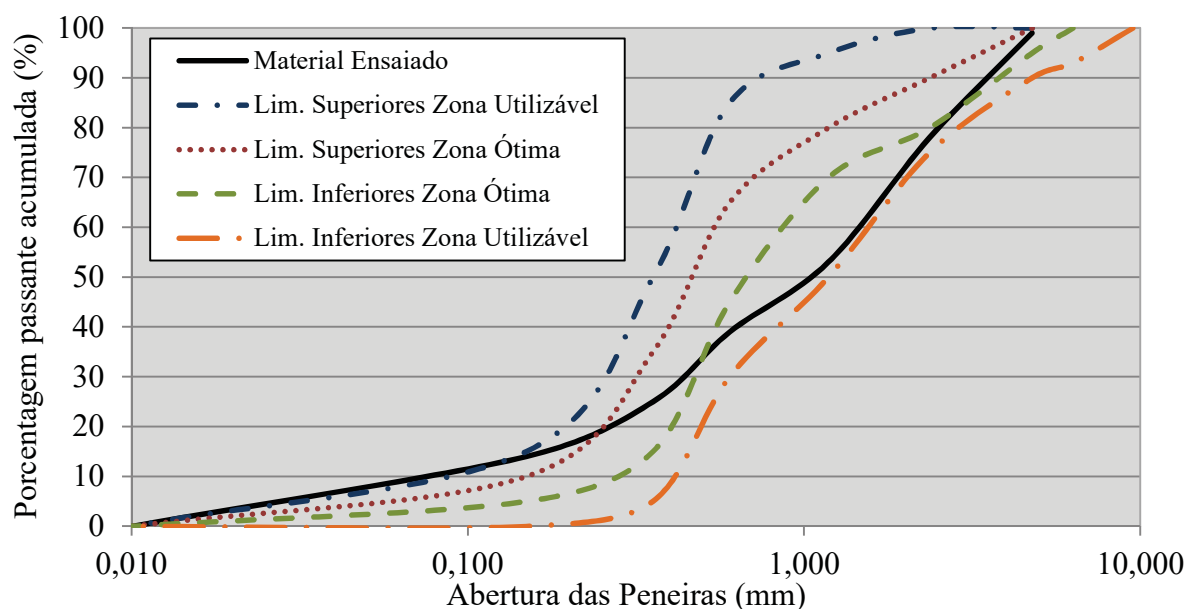
Para que a granulometria não viesse a ser uma variável do estudo, antes da montagem da estrutura do ensaio, a pirita passou por um processo de homogeneização, garantindo assim a finura como um parâmetro fixo. Todo o material empregado no estudo foi passado pelo separador Jones, fazendo com que a amostra resultante apresentasse características semelhantes em todos os pontos.

3.3.3. Agregado miúdo naturalmente contaminado

O agregado miúdo contaminado naturalmente, utilizado por Capraro (2016), cuja massa específica é igual a 2,94 (g/cm³), obtida por meio da NBR NM 52 (2009), é uma areia originada da britagem de rocha que contem sulfeto em sua composição parcial.

A distribuição granulométrica do material estudado é apresentada na FIGURA 14. Segundo a classificação da NBR NM 248 (2003), a areia contaminada é enquadrada como média e dentro da zona utilizável.

Figura 14. Curva granulométrica do material miúdo contaminado, conforme NBR 7211 (2009).



Fonte: Capraro (2016).

A caracterização química do material é apresentada na TABELA 5. Analisando os teores disponíveis nota-se que a contaminação por SO₃ é igual a 0,2%, o que o coloca abaixo do primeiro nível de contaminação estudado (0,5% de SO₃).

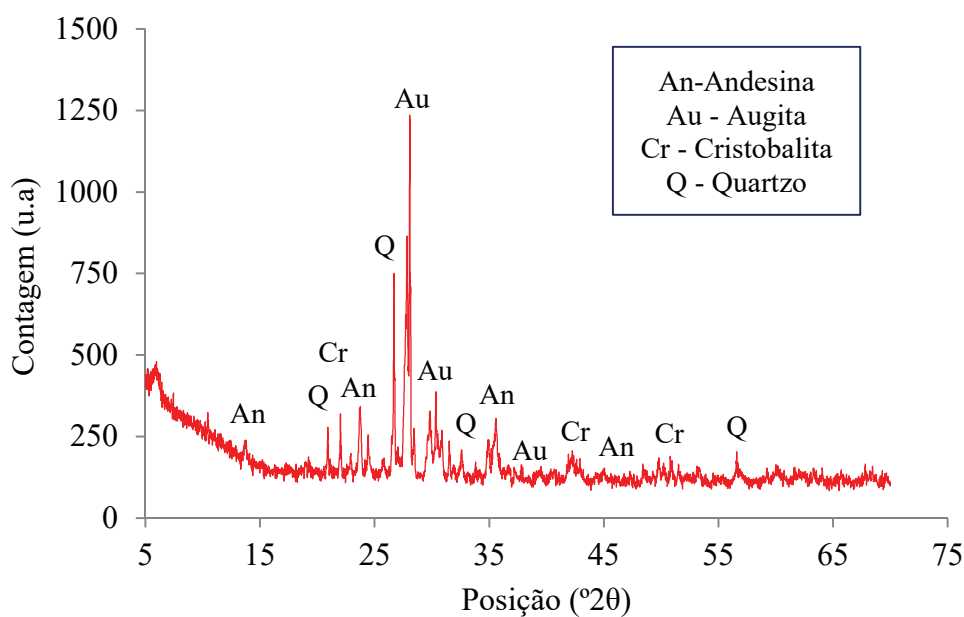
Tabela 5. Fluorescência de raios-x do agregado contaminado naturalmente.

Amostra	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	MnO (%)	SrO (%)	P.F (%)
Agregado miúdo contaminado	46,3	19,4	13,2	8,4	3,6	2,4	2,5	1,8	0,8	0,2	0,3	0,1	0,84

Fonte: O autor (2019).

A FIGURA 15 apresenta a análise difratométrica do agregado contaminado naturalmente. Nota-se que o elemento pirita não foi identificado no ensaio de DRX, o fato pode ser explicado pela pequena quantidade do composto presente no mineral e também pela dispersão natural da amostra coletada. Outro item que pode ter colaborado para a não identificação da pirita é a alta cristalinidade dos outros compostos presentes, como o Quartzo, que por apresentar picos elevados dificulta a análise de elementos com picos menores.

Figura 15. Difração de raios-x do agregado contaminado naturalmente.



Fonte: O autor (2019).

3.3.4. Hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio utilizado para elevar o pH das soluções, simulando a condição dos poros internos às matrizes de compostos cimentícios, foi da marca ANIDROL. Segundo a fabricante,

dados de 2015, o composto possui massa unitária de $1,51 \text{ g/cm}^3$, massa específica igual à $2,24 \text{ g/cm}^3$ e solubilidade em água igual à $1,7 \text{ g/l}$, dado esse utilizado como referência para a quantidade de hidróxido de cálcio adicionado a cada recipiente, em função da quantidade de água.

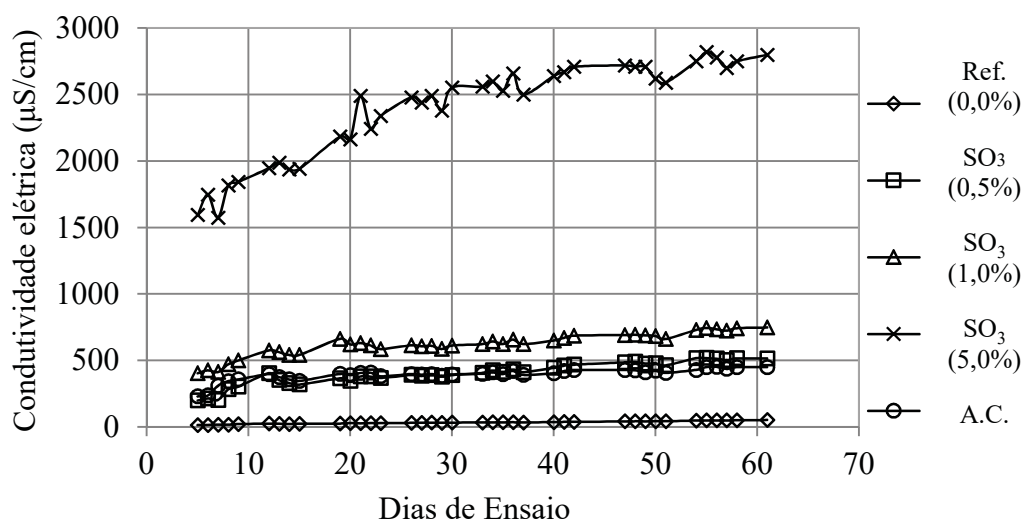
3.4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item foram apresentados primeiramente os resultados obtidos para a série que utilizou somente a água destilada em solução e, na sequência, os resultados para a série com água saturada com hidróxido de cálcio.

Na FIGURA 16 está apresentada a avaliação da condutividade elétrica ao longo do período ensaiado. Nota-se, do início ao final do ensaio, a discrepância existente entre a série com 5,0% de SO_3 e as demais. Ainda é possível destacar que quanto maior o teor de SO_3 empregado, maior foi a condutividade ao longo de todo o ensaio, mostrando-se parâmetros diretamente proporcionais. O agregado naturalmente contaminado teve sua curva de condutividade compreendida entre as séries Ref. e a 0,5% de SO_3 , sendo mais próxima a essa última. O resultado obtido pode ser visto como coerente, visto que o agregado apresentou o teor 0,2% de SO_3 no ensaio de caracterização, demonstrando que ambos possuem quantidades similares de íons em solução, tais como Fe^{2+} e Fe^{3+} . Os resultados indicaram uma tendência crescente ao longo do tempo, para todos os grupos, até aproximadamente o 20º dia, momento em que se notou a estabilização das leituras, exceto para a série com 5,0% de SO_3 , cujo comportamento foi de aumento da condutividade ao longo de todo o período estudado.

Além disso, pode-se perceber que a amostra de referência também teve acréscimo de condutividade elétrica ao longo do tempo, significando que houve dissolução de íons provenientes da composição do agregado.

Figura 16. Comportamento da condutividade elétrica para a série com água destilada.



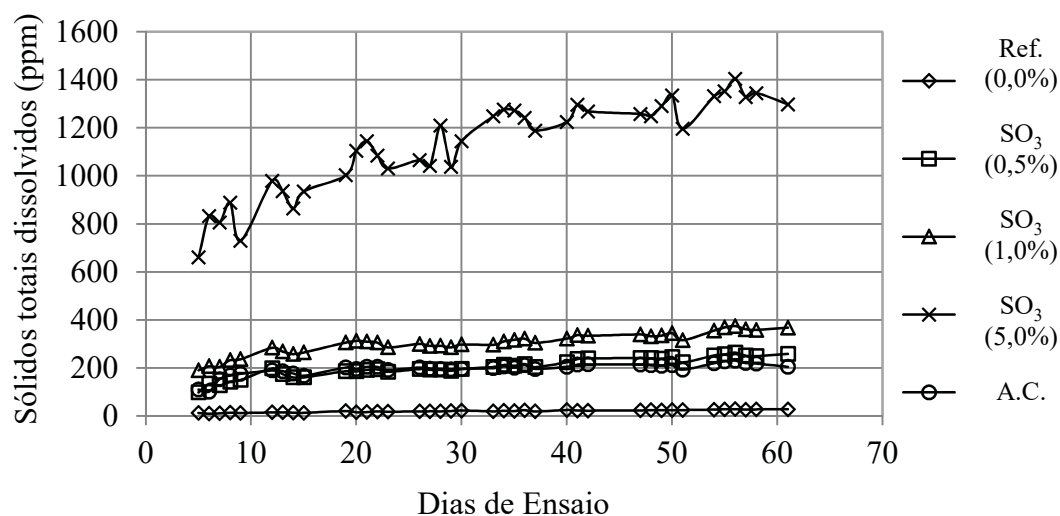
Na FIGURA 17 estão apresentados os resultados de sólidos totais dissolvidos (S.T.D.), relativos à interação entre os sistemas de agregado e a água destilada colocada em cada béquer. O comportamento do S.T.D. foi semelhante ao apresentado pelos dados de condutividade elétrica, indicando que a interação do agregado com o meio aquoso pode ter gerado a dissolução de íons, que, por sua vez, aumentou a condutividade do sistema aquoso. Os dados permitiram distinguir os teores presentes de SO₃ no agregado natural e o agregado naturalmente contaminado, que novamente apresentou resultado próximo ao teor de 0,5% de SO₃.

Comparando os resultados obtidos neste estudo com os relatados por Oliveira (2011), nota-se semelhança comportamental entre o grupo de maior contaminação (SO₃ 5,0%) – proposto neste trabalho – e o grupo de menor granulometria (4-5 mm) – proposto no trabalho citado. É possível correlacionar o resultado obtido sob a perspectiva de disponibilização do material contaminado na solução avaliada. No caso de Oliveira (2011), o agregado de menor dimensão indicava maior superfície de contato entre o agregado e a solução, e no caso deste trabalho, um maior teor de contaminante disponibiliza maior quantidade de pirita para contato e interação com a solução.

É possível observar na FIGURA 16 e na FIGURA 17 que o teor de 5,0% de SO₃ se destacou consideravelmente em relação aos outros teores adicionados, permitindo uma fácil diferenciação.

As variáveis condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos tiveram comportamentos similares, apresentando correlação linear entre elas com coeficientes R^2 consideravelmente satisfatórios, sendo o menor deles, no recipiente com 5,0% de contaminação ($R^2 = 0,9266$).

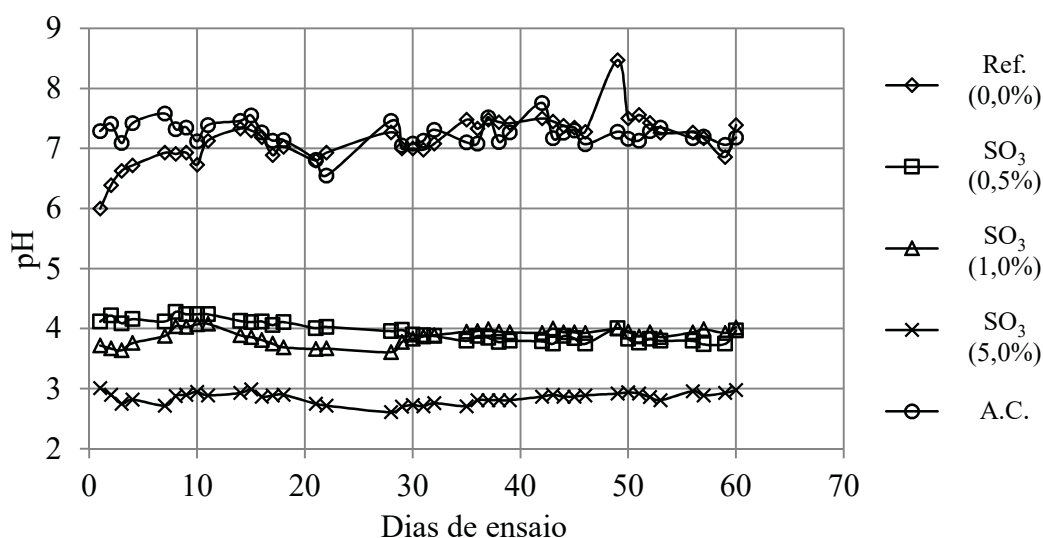
Figura 17. Comportamento dos Sólidos totais dissolvidos (S.T.D.) para a série com água destilada.



Os resultados das medições de pH (FIGURA 18) mostraram-se praticamente constantes ao longo do tempo. Pode-se notar que quanto maior o teor de SO_3 no agregado, menor o pH. O resultado era esperado, pois quanto maior o teor de pirita (FeS_2), maior a quantidade de íons H^+ gerados pelo processo de oxidação, e assim, menor o valor de pH.

O fato de o pH ter apresentado pouca variação ao longo do tempo pode indicar que a oxidação do mineral disponível ocorreu muito rapidamente. Uma possível averiguação poderia ser realizada por meio da utilização de intervalos de tempo entre leituras menores para as medições iniciais (hora em hora), a fim de se analisar a variação do pH. Oliveira (2011) realizando um ensaio semelhante ao empregado neste experimento obteve resultados de S.T.D. que demonstraram um crescimento consideravelmente maior nas primeiras idades (até aproximadamente o 5º dia), o que pode evidenciar a maior velocidade inicial do processo de oxidação. Após isso, a taxa de crescimento apresentou uma redução significativa em relação aos 5 primeiros dias, devido a maior disponibilidade de pirita a ser oxidada inicialmente.

Figura 18. Comportamento do pH para a série com água destilada.

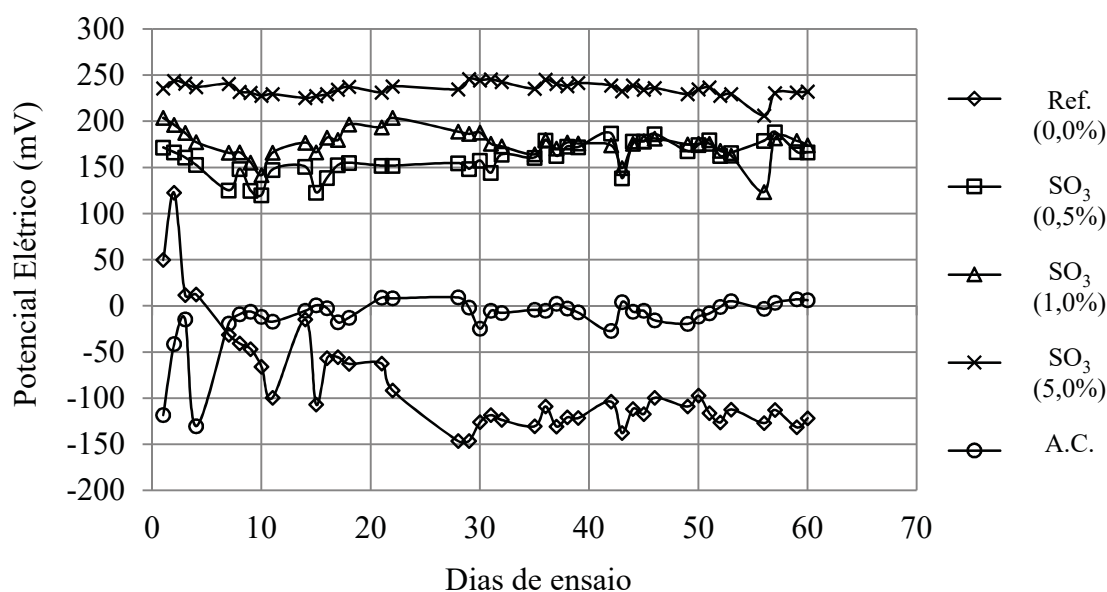


Os resultados de pH indicaram um teor menor de contaminação para o agregado contaminado naturalmente, quando comparado às leituras de condutividade elétrica, uma vez que o pH das séries Ref. e A.C. são praticamente iguais. Uma hipótese a ser levantada pode se basear na forma de análise das duas variáveis. O pH só leva em conta a concentração de íons H^+ ($pH = -\log [H^+]$), enquanto a condutividade elétrica resulta da contribuição de todos os íons presentes na solução aquosa, incluindo também os demais íons gerados na oxidação da pirita: Fe^{2+} , Fe^{3+} e SO_4^{2-} . Considerando que os valores obtidos para pH são, na verdade, ordens de grandezas de base 10, é razoável inferir que é mais fácil gerar uma maior variação na condutividade elétrica do que no pH. Possivelmente, a análise conjunta de pH e condutividade elétrica pode fornecer limites inferior e superior de contaminação do agregado. Quanto ao pH, pode-se dizer que a amostra de referência deve possuir uma tendência de tornar-se mais alcalina, pois as areias são constituídas por dióxidos de silício, que tendem a se desprender e formar estruturas OH^- , enquanto as amostras contaminadas tendem a formar o íon H^+ resultante do processo de oxidação da pirita. Posto isso, pode-se dizer que, via de regra, os valores de pH obtidos em uma amostra contaminada serão menores do que em uma amostra sem contaminação.

A FIGURA 19 mostra o comportamento do potencial elétrico ao longo do tempo. Nos teores de 0,5% SO_3 , 1% SO_3 e 5% SO_3 o potencial elétrico teve comportamento aproximadamente constante ao longo do tempo, com pequenas variações. O mesmo foi verificado por Casanova, Aguado e Agulló (1997), com relativa estabilização aos 10 dias de ensaio, tendo sido verificada uma tendência crescente do potencial elétrico na oxidação da pirita. O agregado naturalmente contaminado e a solução com o agregado de referência sofreram grandes variações do potencial elétrico na primeira

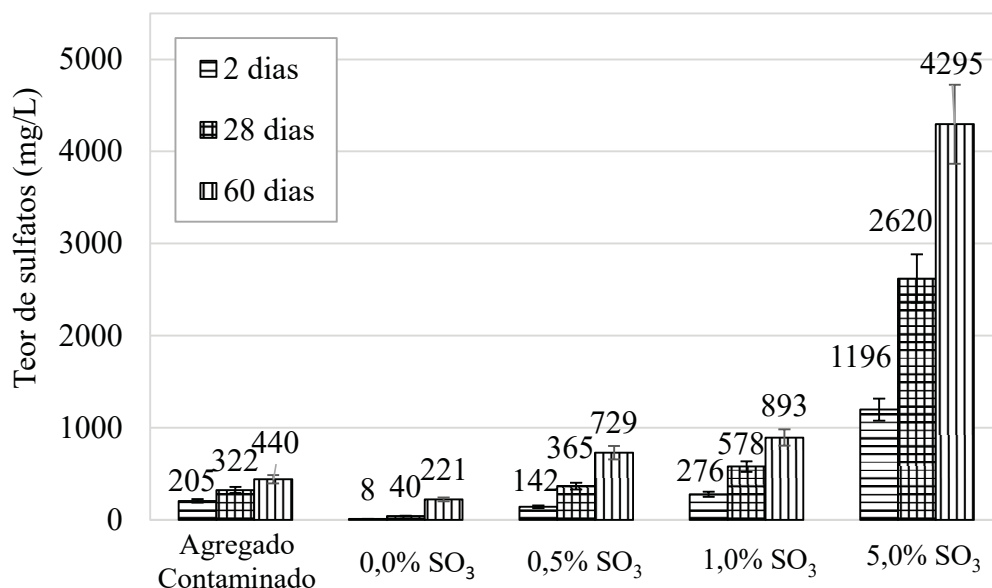
metade do ensaio. Ao final dos 60 dias de ensaio, o agregado naturalmente contaminado se enquadrou entre os agregados artificialmente contaminados com pirita e a série de referência. As séries com 0,5% e 1,0% de SO_3 apresentaram comportamento semelhante ao longo do ensaio e a série com 5,0% de SO_3 manteve o valor de potencial elétrico sempre acima das séries com menor contaminação. Isso indica que, em água destilada, o monitoramento do potencial elétrico é um caminho promissor para interpretar a contaminação por pirita em agregados sulfetados.

Figura 19. Comportamento do potencial elétrico para a série com água destilada.



A FIGURA 20 apresenta o resultado das leituras de teor de sulfatos e nela pode-se perceber um padrão de crescimento, entre as leituras, com o passar do tempo de ensaio, o que é esperado, tendo em vista que à medida que as reações vão se desenvolvendo o sulfato vai sendo liberado na solução. Notou-se que mesmo na série Ref. (0,0%) houve um acréscimo do teor de sulfatos, o que indica que a composição do agregado miúdo utilizado resultou na produção de sulfatos em solução. A norma alemã, DIN 4226 (2002), classifica como limite o teor de 600 mg/L de sulfato para agregados reciclados a serem utilizados em concretos. Tomando esse dado pode-se afirmar que somente os grupos Ref. (0,0%) e o agregado naturalmente contaminado poderiam ser utilizados.

Figura 20. Evolução do teor de sulfatos para a série com água destilada.



Analisando de forma comparativa os teores de sulfatos adicionados no início dos ensaios e os teores disponíveis nas soluções aos 60 dias de ensaio é possível inferir sobre a reatividade das amostras.

Levando em consideração que as soluções dos ensaios continham 500 ml, os teores obtidos aos 60 dias, apresentados na FIGURA 20, foram divididos por dois, para que a proporção em volume fosse mantida. A TABELA 6 apresenta, para cada série contaminada, a massa inicial (massas de contaminante adicionadas às misturas, apresentadas na TABELA 2) e as massas finais proporcionais em SO₃ (massas obtidas no ensaio e apresentadas na FIGURA 20), e, a partir disso, a reatividade das amostras.

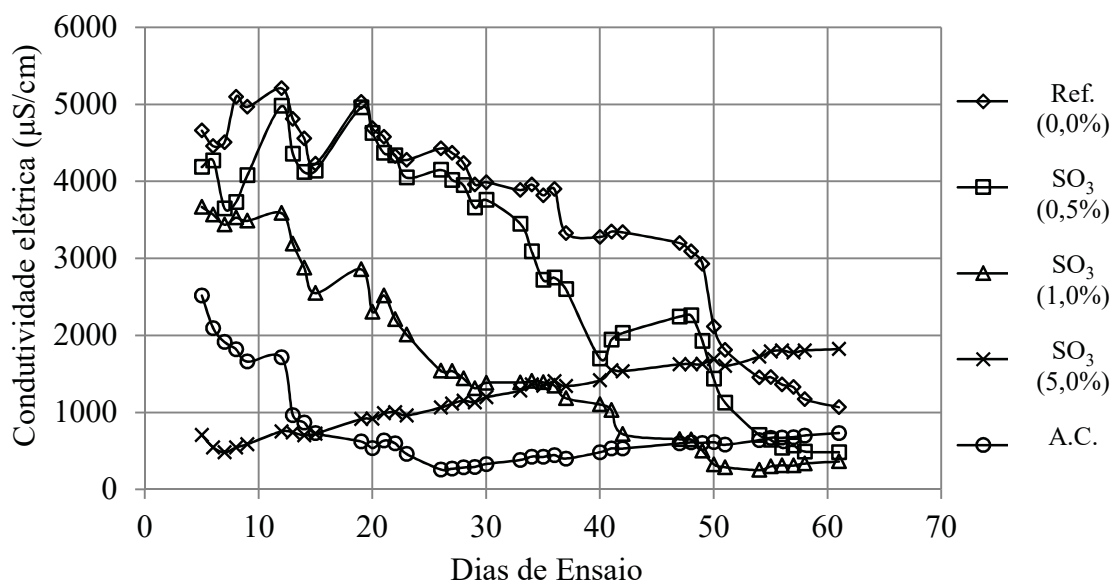
Tabela 6. Reatividade das amostras contaminadas no ensaio de evolução de oxidação nos agregados.

RECIPIENTE	TEOR DE ENXOFRE	MASSA INICIAL (g)	MASSA FINAL (g)	PORCENTAGEM REATIVA (%)
SO ₃ (0,5%)	0,50%	1,5	0,36	24,0
SO ₃ (1,0%)	1,00%	3,0	0,45	15,0
SO ₃ (5,0%)	5,00%	15,0	2,14	14,2
A.C.*	0,20%	0,6	0,22	36,6

Avaliando as porcentagens obtidas nota-se que para todas as amostras contaminadas a porcentagem reativa do agregado foi baixa (variando de 36,6% a 14,2%), significando que uma pequena parte do sulfato foi liberada para o meio. O agregado contaminado naturalmente foi o que, em porcentagem, mais liberou sulfato para o meio (36,6%), confirmando assim sua maior taxa de oxidação. Esse dado contraria a ideia de que a contaminação artificial tornaria o sulfato mais disponível, pela maior superfície de contato disponível. No entanto, uma possível justificativa para esse dado seria que parte da pirita adicionada no ensaio já estaria oxidada, liberando uma menor quantidade para o meio.

As FIGURAS 21 e 22 mostram os resultados de condutividade elétrica e de sólidos totais dissolvidos para o grupo com água destilada saturada com hidróxido de cálcio e novamente o comportamento destes dois parâmetros foi muito semelhante entre eles, assim como ocorreu para a série de ensaios em água destilada. Contudo, nesta série notou-se um comportamento mais irregular quando comparado à FIGURA 16 e FIGURA 17. Os valores das duas variáveis diferem em grande escala do outro grupo, visto que começaram com altos módulos e tiveram decréscimo, com exceção do recipiente que continha 5,0% de contaminação por SO_3 . Os altos valores iniciais se devem provavelmente à quantidade de íons OH^- provenientes da dissolução do hidróxido de cálcio na água.

Figura 21. Comportamento da condutividade elétrica para a série de água saturada com hidróxido de cálcio.

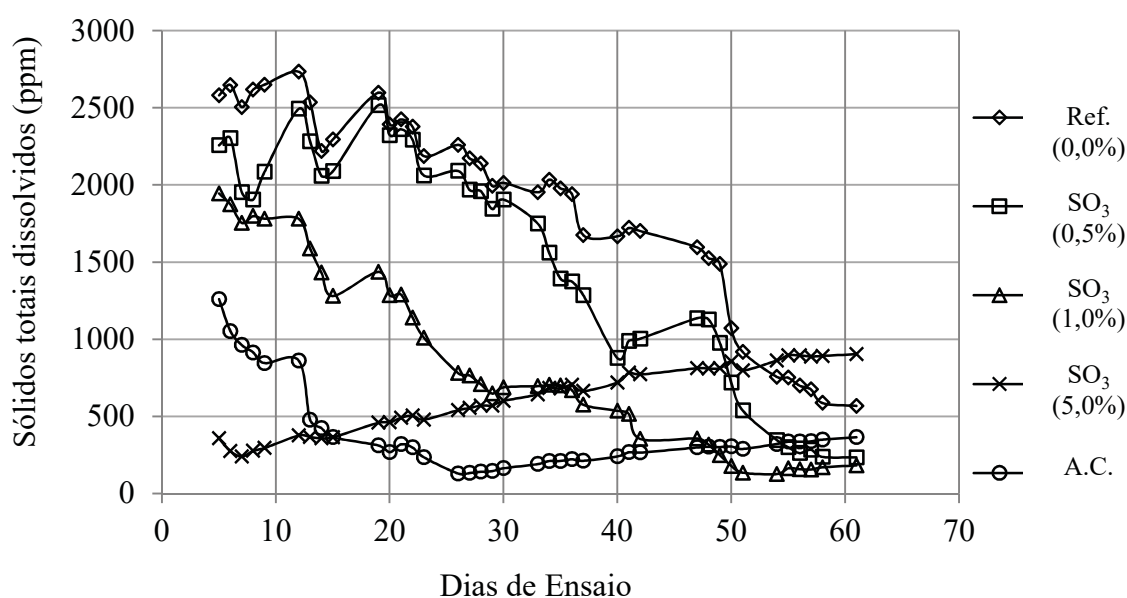


Notou-se visualmente que quanto maior o teor de SO_3 , menor a quantidade de hidróxido de cálcio que ficava depositado no fundo dos recipientes ao longo do tempo, de modo a concluir que a

pirita atua consumindo o hidróxido de cálcio, do modo similar ao que Hutcheon (1998) percebeu, concluindo que a portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] era consumida pela ação da pirita. Por esta razão, acredita-se que o grupo contendo 5,0% de SO_3 fixou grande quantidade do hidróxido de cálcio rapidamente, de maneira a apresentar tendência crescente, similarmente ao grupo de água destilada pura.

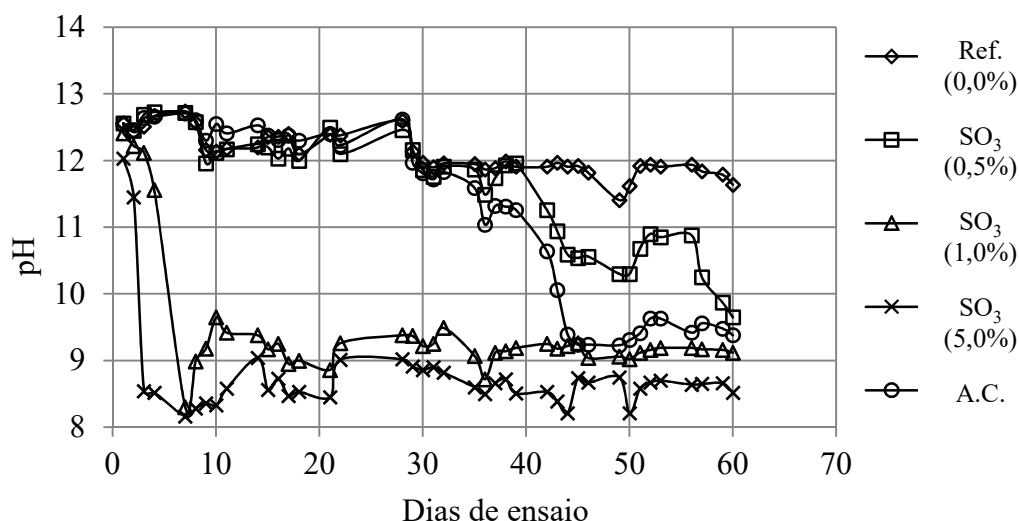
Notou-se também que, diferente da primeira série, grupo com apenas água destilada, o teor que apresentou maiores valores de condutividade elétrica e S.T.D. foi o de referência (0,00%). Isso é explicado pelo fato que no ambiente com hidróxido de cálcio ocorre o já referido consumo deste material, tendendo a reduzir a condutividade e sólidos totais dissolvidos no sistema aquoso do ensaio.

Figura 22. Comportamento dos sólidos totais dissolvidos (S.T.D) para a série de água saturada com hidróxido de cálcio.



A FIGURA 23 apresenta os valores de pH ao longo do ensaio, no qual notou-se inicialmente quedas bruscas nos recipientes de 1,0% de SO_3 e 5,0% de SO_3 . Nos outros recipientes também ocorreu uma tendência decrescente ao longo do tempo, porém de maneira mais suave. A tendência de redução do pH se deve provavelmente ao efeito de “fixação” que a pirita exerce sobre o hidróxido de cálcio aliada à produção de íons H^+ resultantes do processo de oxidação. Pode-se comprovar também o que está descrito na literatura (GOMIDES *et al.*, 2007; CHINCHÓN-PAYÁ, AGUADO e CHINCHÓN, 2012; TAGNIT-HAMOU, CORIC e RIVARD, 2005), pois as variações de pH foram mais altas sob condições fortemente alcalinas. Ou seja, mais íons H^+ foram liberados, sendo, portanto, o fenômeno da oxidação mais rápido em ambientes de pH alto, como ocorre na pasta de cimento, por exemplo.

Figura 23. Comportamento do pH para a série para a série de água saturada com hidróxido de cálcio.

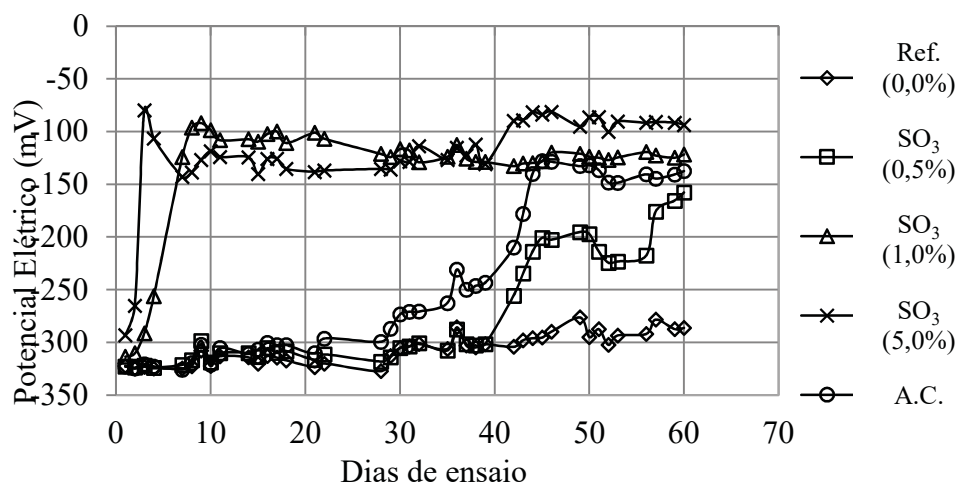


A FIGURA 24 indicou que o potencial elétrico apresentou tendência crescente ao longo do tempo que, provavelmente, deve-se ao consumo da pirita ao passar do tempo de ensaio, além da quantidade de íons H^+ que foram gerados na solução com o desenvolvimento das reações de oxidação.

A avaliação das grandes variações iniciais é complexa, pois elas podem ter resultado de uma má distribuição granulométrica da pirita colocada nos recipientes, visto que o trabalho em questão não buscou analisar essa variável, e sim a resposta ao processo de oxidação em diferentes teores de contaminação. Oliveira (2011) e Goto *et al.* (2016) encontraram, em seus ensaios, maiores velocidades de reações para faixas granulométricas de menor dimensão característica, pois estas possuem maior superfície específica e, conseqüentemente, apresentam maior contato entre o mineral sulfetado e o meio aquoso.

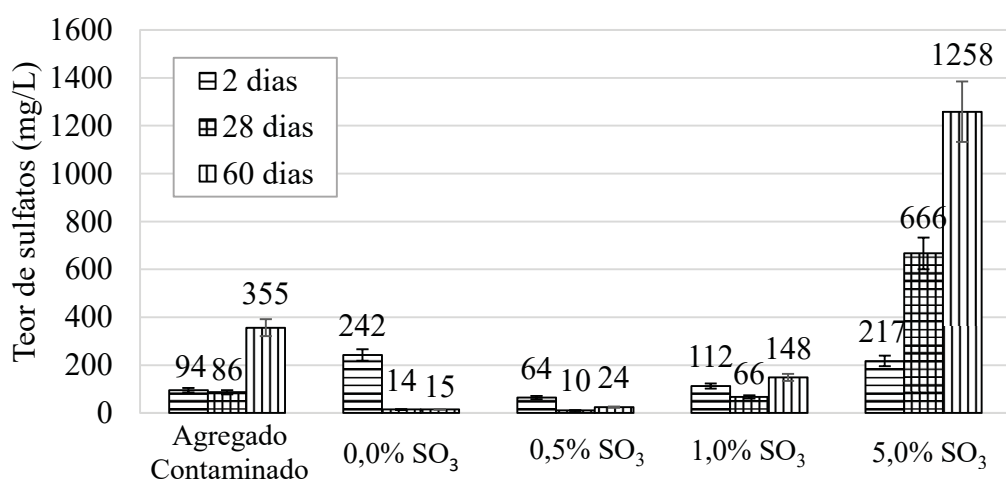
Pode-se afirmar que, ao final dos 60 dias de ensaio, os agregados artificialmente contaminados com pirita apresentaram relação direta entre os valores de potencial elétrico e do teor de contaminação por SO_3 na forma de adição de pirita, indicando que o potencial elétrico é um parâmetro possível de uso como indicativo da contaminação de agregados por pirita. Neste caso, o agregado naturalmente contaminado ficou localizado entre o potencial elétrico da série com 0,5% e com 1,0% de SO_3 proveniente da adição de pirita.

Figura 24. Comportamento do potencial elétrico para a série de água saturada com hidróxido de cálcio.



A FIGURA 25 mostra os resultados do ensaio de teor de sulfatos solúveis para o grupo saturado com hidróxido de cálcio. Neste, pode-se perceber que algumas amostras não apresentaram um padrão de crescimento ao longo dos dias de ensaio, como esperado. Isso pode denotar que a presença do hidróxido de cálcio gera instabilidade química, fazendo com que o sulfato não fique como íon livre, alterando o resultado do ensaio. Outra possibilidade é a de que o método utilizado não é eficaz em soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tendo em vista a grande quantidade de sólidos totais dissolvidos presentes.

Figura 25. Evolução do teor de sulfatos para a série de água saturada com hidróxido de cálcio.



Analisando a relação entre os resultados obtidos nos experimentos realizados foi possível notar que o comportamento da condutividade elétrica e do S.T.D. é muito similar, tanto no grupo de água destilada pura, como no grupo com água saturada com hidróxido de cálcio. O grupo com

agregado contaminado naturalmente foi o que apresentou melhor correlação entre a condutividade elétrica e o S.T.D., com valor de R^2 de 0,9998, para a condição de água saturada com hidróxido de cálcio. A FIGURA 26 apresenta a correlação obtida para o agregado contaminado naturalmente e a FIGURA 27 apresenta uma visão geral dos valores de R^2 obtidos para todos os casos de relação entre a condutividade elétrica e S.T.D., nos quais fica evidente as altas relações mencionadas. Este resultado indica que existe forte semelhança de comportamento entre os dois parâmetros citados, sendo a relação entre eles de aproximadamente 2:1.

Figura 26. Correlação dos ensaios de S.T.D e condutividade elétrica para o agregado naturalmente contaminado na série de água saturada com hidróxido de cálcio.

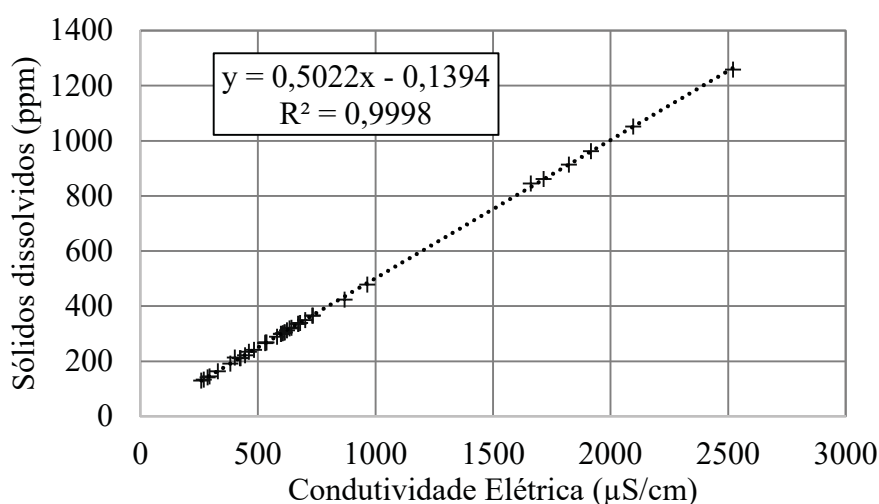
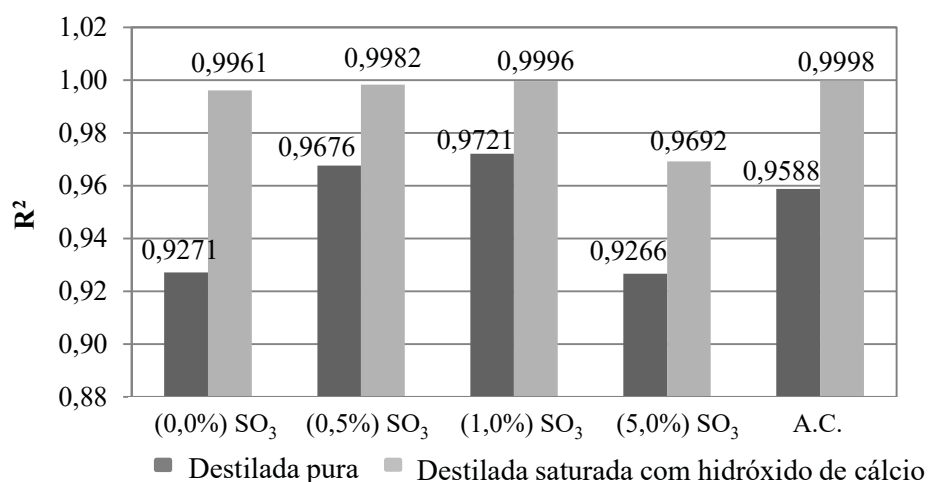


Figura 27. Resumo dos valores de R^2 obtidos por regressão linear para a correlação entre o S.T.D. e a condutividade elétrica.



3.5.CONCLUSÕES

O ensaio proposto nesta etapa pode auxiliar na identificação do teor de SO_3 aproximado de um determinado agregado contaminado por sulfetos. Isto pode ser observado no agregado contaminado naturalmente com pirita (SO_3 igual a 0,2%), o qual apresentou nos ensaios realizados nesse estudo resultados compreendidos entre a série referência (Ref. 0,0%) e a de 0,5% SO_3 em sua maioria.

O desenvolvimento desta etapa permite apresentar as conclusões a seguir:

- A série com água destilada mostrou-se mais eficiente na distinção entre níveis de contaminação por pirita nos agregados, pois os resultados apresentaram-se com menor oscilação de resultados em relação ao grupo com água saturada com hidróxido de cálcio. Porém, os valores de R^2 na correlação entre a condutividade elétrica e o S.T.D. foram maiores na série com hidróxido de cálcio;

- Existe uma alta correlação entre as variáveis de resposta condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos (S.T.D.), com R^2 variando entre 0,9266 e 0,9998. Isso ocorreu tanto para o grupo de ensaio em água destilada como para o com água saturada com hidróxido de cálcio;

- O método de identificação do teor de sulfato em solução por cromatografia líquida de alta eficiência não se mostrou satisfatório nas soluções contendo hidróxido de cálcio, pois seus resultados não apresentaram um padrão bem definido;

- No caso do ensaio em água destilada pura, pode-se afirmar que quanto maior o teor de SO_3 no agregado, menor o pH. Além disso, nesta condição, o pH tende a ficar praticamente constante ao longo do ensaio;

- No caso do ensaio em água saturada com hidróxido de cálcio, existe uma tendência de redução do pH ao longo do tempo, sendo ela mais brusca nos casos de maior contaminação por pirita;

- As variações de pH e de sólidos totais dissolvidos (S.T.D) ao longo dos ensaios foram maiores sob condições fortemente alcalinas porque nesta situação existe mais íons OH^- disponíveis, favorecendo as reações de oxidação, sendo, portanto, o fenômeno da oxidação mais rápido em ambientes de pH alto, como ocorre na pasta de cimento, por exemplo;

- Para validação dos ensaios realizados e das curvas obtidas recomenda-se a realização de novas companhias experimentais, que avaliem diferentes agregados miúdos e diferentes granulometrias, visto que a composição mineralógica do agregado e sua dimensão podem influenciar nas variáveis de resposta. Contudo, entende-se como promissores os ensaios empregados neste estudo.

4. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM PASTAS CONTAMINADAS

4.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE

As propriedades mecânicas, como a resistência à compressão axial e a rigidez (módulo de elasticidade), são de extrema importância para as estruturas de concreto, sendo inclusive parâmetros de entrada para projetos estruturais. O acompanhamento dessas propriedades ao longo do tempo permite inferir sobre a durabilidade do material, uma vez que mudanças físicas e/ou químicas tendem a interferir diretamente nestas propriedades.

Esta etapa da pesquisa buscou avaliar as propriedades mecânicas de pastas cimentícias contaminadas artificialmente com diferentes teores de enxofre (0%; 0,5%; 1,0% e 5,0% de SO_3), até os 720 dias de idade. Este estudo também teve início em Capraro (2016), com o acompanhamento das pastas até os 168 dias de idade, sendo dada continuação neste trabalho.

A contaminação das pastas por enxofre foi realizada por meio da adição de pirita nas misturas. A pesquisa considerou duas condições de exposição aceleradas para a ocorrência do ataque, ambas visando a disponibilização de oxigênio e água.

O estudo foi realizado em pastas por três motivos: i. primeiramente, buscou-se avaliar se pelo maior consumo de cimento, natural para as pastas, haja vista que as mesmas não possuem agregados, como argamassas e concretos, e, conseqüentemente maior disponibilidade de produtos para as reações deletérias do ataque (álcalis do cimento), o mesmo ocorreria mais rápido, permitindo assim um diagnóstico em um tempo menor; ii. segundo, por não possuir agregado graúdo, como o concreto, as pastas não possuem limitação de formas, podendo ser moldadas em amostras menores, como é o caso desse estudo (4x4x16) cm; iii. terceiro e último, por este trabalho ainda possuir uma vertente de análise química, optou-se pela não utilização de agregados, tanto graúdos como miúdos, que pudessem interferir nas análises.

Os ensaios realizados neste estudo foram: resistência à tração na flexão, resistência à compressão axial e velocidade de ultrassom.

A utilização de um ensaio não destrutivo, o ultrassom neste caso, pode auxiliar no diagnóstico de estruturas que estejam sendo atacadas internamente, sendo então também este um dos objetivos dessa etapa do estudo, a análise da viabilidade do uso do ensaio de ultrassom para identificação de pastas contaminadas.

Na sequência estão descritos os materiais e metodologias empregados na pesquisa, e por fim os resultados.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Moldagem de amostras

A análise das propriedades mecânicas de pastas contaminadas por sulfetos partiu da moldagem de corpos de prova prismáticos, $(4 \times 4 \times 16) \text{ cm}^3$, seguindo as recomendações da NBR 13276 (2005).

As pastas foram misturadas sob a seguinte metodologia: adição de água na cuba do misturador e posterior lançamento dos materiais sólidos (cimento + filler calcário + pirita), previamente homogeneizados, à água durante 3 minutos, com o equipamento acionado na menor velocidade. Ao término do lançamento, a pasta foi misturada por mais 3 minutos, na maior velocidade.

Posteriormente a mistura, foi realizado o preenchimento dos moldes $(4 \times 4 \times 16) \text{ cm}^3$. Para retirada do ar aprisionado foi realizado o adensamento, através de 20 golpes, uniformemente distribuídos, com uma pequena espátula. Ao término do preenchimento do molde, a seção superior foi nivelada e a desforma foi realizada 24 horas depois.

Após a desforma, os corpos de prova prismáticos foram encaminhados para a cura submersa com água saturada com cal por 28 dias.

A contaminação das pastas foi calculada com base em um traço médio de concreto empregado em uma usina brasileira (1:2,7:2,7), o qual foi empregado nas misturas de concreto desta pesquisa, como será apresentado nos próximos capítulos. Foi necessária a adoção de um traço referência de concreto pois as referências normativas empregadas para a contaminação das amostras por sulfetos sugerem os limites de contaminação com relação a massa total de agregados da mistura. Como as pastas não possuem agregados em suas composições adotou-se um traço de concreto para então calcular uma contaminação proporcional.

Os teores de pirita, proporcionais aos teores de SO_3 escolhidos para esta pesquisa, e já apresentados e justificados no item 3.2, foram aplicados sobre a massa total de agregados das séries $(2,7+2,7=5,4)$.

Procurando contaminações proporcionais entre as pastas estudadas neste capítulo e os concretos, apresentados nos próximos, calculou-se a contaminação em relação a massa de cimento, uma vez que as pastas não possuem agregado para a aplicação do teor. Os teores de contaminação de pirita em relação à massa de cimento, aplicados nas pastas estão dispostos na TABELA 7.

Tabela 7. Teores de pirita em relação à massa total de agregados do traço base de concreto e à massa de cimento.

Séries estudadas	Teor de Pirita em relação à massa total de agregados	Teor de Pirita em relação à massa de cimento
Ref. (0,0%)	0,00%	0,00%
SO ₃ (0,5%)	0,38%	2,03%
SO ₃ (1,0%)	0,75%	4,06%
SO ₃ (5,0%)	3,75%	20,61%

Para manter o consumo de cimento constante entre as séries, e não inserir, portanto, essa variável ao estudo, optou-se pela utilização de um material inerte, para compensação de massas, a ser substituído pela contaminante, pirita. Sendo assim, o consumo de cimento empregado nas séries foi constante e igual a 972,6 kg/m³, e em cada nível de contaminação foi retirado o material inerte, fíler, e adicionada a pirita. Pelo fato dos materiais possuírem massas específicas diferentes, a substituição foi realizada por volume, mantendo então o volume da mistura e, conseqüentemente, o consumo de cimento. Na TABELA 8 podem ser observados os traços, em massa, aplicados em cada série das pastas.

Tabela 8. Traços em massa empregados nas pastas.

Séries estudadas	Aglomerante	Pirita	Fíler calcário	água/aglomerante*
Ref. (0,0%)	1000 g	0,00 g	118,77 g	0,6
SO ₃ (0,5%)	1000 g	20,29 g	107,08 g	0,6
SO ₃ (1,0%)	1000 g	40,64 g	93,35 g	0,6
SO ₃ (5,0%)	1000 g	206,14 g	0,00	0,6

*aglomerante = (65%) CPV ARI + (35%) cinza volante.

As variáveis dependentes analisadas nessa etapa, em cinco idades distintas (28, 84, 168, 360 e 720 dias) foram: Resistência à tração na flexão, Resistência à compressão axial e Velocidade de propagação de ondas de ultrassom; e os parâmetros fixos foram: relação água/aglomerante e consumo de cimento.

O total de amostras analisadas neste item, apresentado na TABELA 9, é dado em função do número de corpos de prova adotados para análise estatística (cinco), idades estudadas (cinco) e condições de exposição adotadas (duas), estas últimas sendo apresentadas no próximo item.

Tabela 9. Números de amostras de pastas cimentícias para os ensaios de resistência à compressão axial e velocidade de ultrassom.

Séries estudadas	Número de idades sob uma condição de exposição (28 dias)	Número de idades sob duas condições de exposição (84, 168, 360 e 720 dias)	Número de CP'S para análise estatística	Total de CP'S prismáticos (4x4x16) cm
Ref. (0,0%)	1	4x2	5	45
SO ₃ (0,5%)	1	4x2	5	45
SO ₃ (1,0%)	1	4x2	5	45
SO ₃ (5,0%)	1	4x2	5	45
Total geral:				180

4.2.2. Condições de exposição

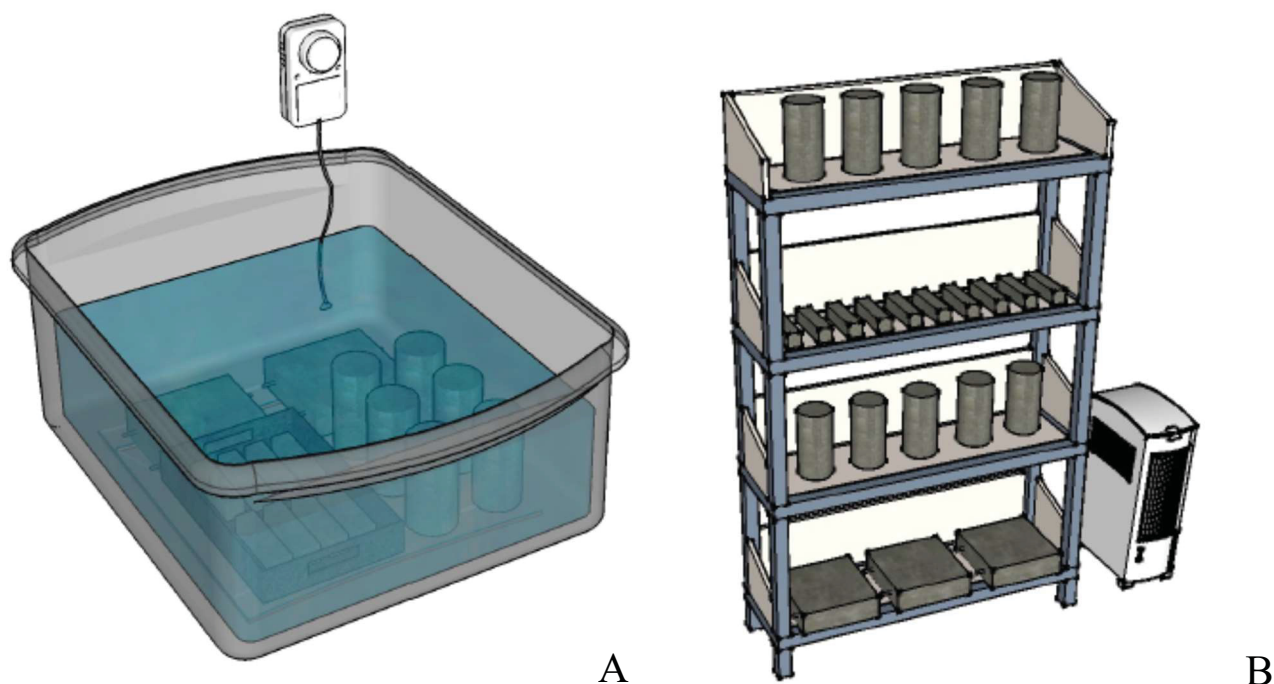
Como relatado por Campos *et al.* (2018), a evolução do ataque interno de sulfatos depende da concentração de oxigênio e da umidade do ambiente no qual o concreto está exposto. No intuito de acelerar o processo degradante optou-se pela adoção de exposição dos materiais a duas condições distintas, nas quais haveria disponibilidade de oxigênio e água, favorecendo assim o mecanismo degradante.

O procedimento foi adotado a partir do 28º dia de idade, isso para que o grau de hidratação do material já estivesse em uma fase avançada, ou seja, após cura submersa com água saturada com cal por 28 dias.

Uma das condições de exposição foi o ciclo de molhagem e secagem, sendo este já empregado por outros autores (GAO *et al.*, 2013; GONG, CAO e WANG, 2016; JIANG e NIU, 2016). Nele, os materiais tiveram sua condição alternada, semanalmente, entre um tanque aerado (FIGURA 28-A), para molhagem, e uma câmara seca (55±5% U.R. e 22±2 °C), FIGURA 28-B, para a secagem. Como os materiais foram submetidos à cura submersa, até o 28º dia de idade, a primeira condição (28º dia) foi a de secagem na câmara seca, trocando na semana seguinte. É importante destacar que em cada mudança de exposição, molhagem e secagem, os corpos de prova eram pesados para averiguação de sua umidade, monitorando a secagem do material. Essa condição apresentada visou à representação de situações em que a estrutura de concreto está submetida à variação do nível de água. Isso é comum em barragens, onde o nível de água é variável e a estrutura de concreto está sujeita a ciclos de molhagem e secagem.

A outra condição consistiu na permanência dos materiais em um tanque aerado continuamente (FIGURA 28-A), em temperatura ambiente, a partir do 28º dia de idade. A concentração de oxigênio disponível na solução foi medida semanalmente com um equipamento medidor de oxigênio dissolvido na água da marca AKSO, mantendo os valores entre 6,50 mg/L e 7,40 mg/L. Esses valores estão próximos da concentração máxima de oxigênio na água, que é de 8,6 mg/L (FIORUCCI e BENEDETTI FILHO, 2005).

Figura 28. Condições de exposição empregadas no estudo. (A) tanque constantemente aerado; (B) câmara seca com umidade e temperatura controladas.



Fonte: O autor (2019).

4.2.3. Ensaio de velocidade de propagação de ondas de ultrassom

O primeiro ensaio realizado nos corpos de prova prismáticos (4x4x16) cm³ foi o de velocidade de propagação de ondas de ultrassom, por este ser não destrutivo e permitir que os ensaios de resistência fossem feitos na sequência. A avaliação da velocidade ultrassônica nos corpos de prova foi realizada por meio do equipamento Ultrasonic Pulse Velocity – Pundit Lab, do fabricante Proceq. O transdutor empregado para a realização do ensaio foi o de 250 kHz, pois é o único que, segundo as recomendações do fabricante, atende a dimensão mínima da face de aplicação (30 mm).

O ensaio foi realizado nas idades pré-determinadas anteriormente (28, 84, 168, 360 e 720 dias) e em mais outras sete (1, 7, 56, 112, 140, 210, 540 dias), por tratar-se de um ensaio não destrutivo

e permitir a análise da evolução do parâmetro ao longo do tempo. O ensaio foi executado atendendo as recomendações da NBR 8802 (2013), a norma citada foi substituída por uma nova versão no ano de 2019, contudo, como os ensaios começaram a ser realizados no ano de 2014 a base adotada foi a norma de 2013. Cabe ainda destacar que a nova revisão da norma não apresentou considerações diferentes no que diz respeito a realização do ensaio, sendo a metodologia adotada ainda válida.

Os cinco corpos de prova, respectivos a cada idade e exposição, foram ensaiados na condição saturada superfície seca para padronização desse parâmetro. Após retirados do tanque de imersão os corpos de prova eram secados com um pano, para secagem da superfície, e submetidos ao ensaio. Para melhor acoplamento do transdutor utilizado, e seguindo recomendações do fabricante, foi aplicado um gel no momento da leitura para melhorar o contato do transdutor na face de medição do corpo de prova.

Os resultados obtidos com o ensaio de ultrassom foram tratados estatisticamente por meio do teste de Tukey, com 95% de confiança.

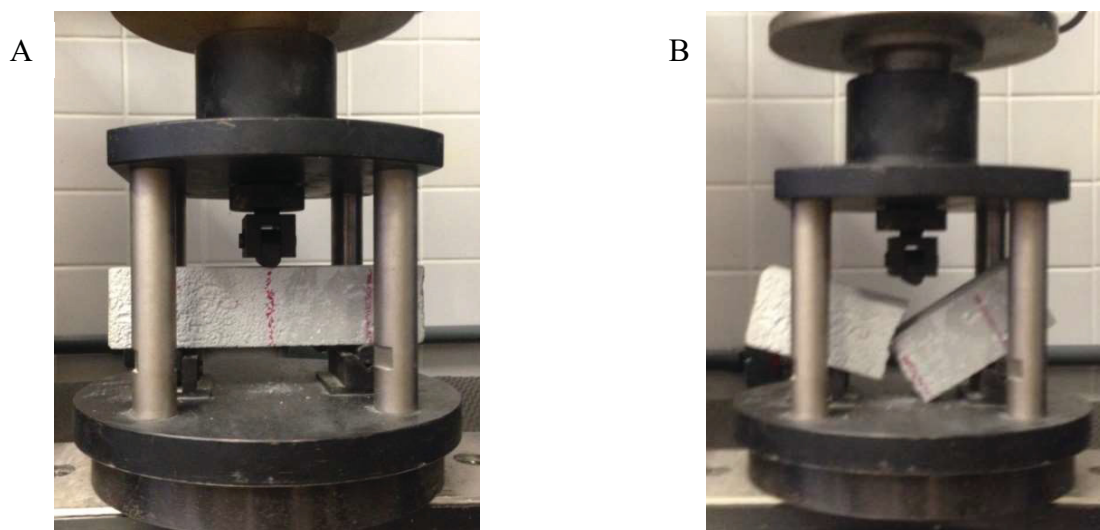
Além disso, foram consideradas válidas as leituras obtidas quando os valores individuais não diferiram da média em mais de 10%. A média, para este ensaio, foi dada por 25 valores, sendo realizadas 5 leituras em cada corpo de prova, para cada uma das exposições.

4.2.4. Ensaio de resistência à tração na flexão e compressão axial de prismas (4x4x16) cm³

Nas idades pré-determinadas, 28, 84, 168, 360 e 720 dias, as amostras prismáticas foram retiradas da condição na qual estavam submetidas, tanque aerado, ensaiadas quanto a velocidade de propagação de ondas de ultrassom, e levadas para a ruptura. As rupturas ocorreram sempre na condição de exposição submersa para garantir que todas as amostras fossem rompidas na mesma condição, saturada superfície seca.

A ruptura foi realizada em uma prensa com capacidade máxima de 100 kN da Marca EMIC. Primeiramente, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração na flexão. Para cada traço foram rompidos cinco corpos de prova, de modo que o resultado do ensaio foi dado pela média dos dados. Os procedimentos adotados como: posicionamento do corpo de prova prismático na prensa e velocidade de aplicação de carga seguiram as recomendações da NBR 13279 (2005). Na FIGURA 29-A é apresentado o posicionamento do corpo de prova prismático para a aplicação de cargas que ocorre durante o ensaio de tração na flexão. Na sequência, na FIGURA 29-B, é apresentada a configuração do corpo de prova ao final do ensaio.

Figura 29. Ensaio de tração na flexão. A - Posicionamento do corpo de prova prismático; B - Corpo de prova prismático ao final do ensaio.



Fonte: Capraro (2016).

O ensaio de resistência à compressão foi realizado na sequência do ensaio de tração na flexão. Como os corpos de prova prismáticos foram rompidos anteriormente, neste ensaio é feita a aplicação de carga nas dez metades ($4 \times 4 \times 8$ cm), FIGURA 30, de modo que o resultado do ensaio foi dado pela média dos dados. O ensaio foi realizado na mesma prensa, sendo alterada somente a célula de carga.

Figura 30. Aplicação de carga no ensaio de compressão nos corpos de prova prismáticos.



Fonte: Capraro (2016).

Os resultados obtidos nos ensaios de tração na flexão e compressão axial foram tratados estatisticamente por meio do teste de Tukey, com 95% de confiança.

A média para o ensaio de tração na flexão foi obtida a partir de 5 valores, cinco rupturas para cada série, para cada uma das exposições. No caso do ensaio de compressão axial, a média foi dada por 10 valores, pelo fato das amostras terem sido rompidas ao meio no ensaio anterior.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As pastas empregadas nessa etapa foram constituídas por uma composição cimentícia (CPV ARI + 35% CV), a contaminante pirita, apresentada no item 3.3.2, e um material inerte, filer calcário.

O cimento empregado neste estudo foi semelhante ao aplicado no traço base de uma usina hidrelétrica nacional, o CP IV. Porém, para a presente pesquisa, foi feita a composição do sistema cimentício em laboratório, substituindo 35% do CP V – ARI por cinza volante, teor esse compatível com o máximo possível estabelecido pela NBR 5736 (1999). A norma citada foi substituída no ano de 2018 pelo NBR 16697 (2018), contudo, como os ensaios foram iniciados no ano de 2014, a norma antiga serviu como base para a pesquisa. O cimento foi composto em laboratório pelo fato do trabalho possuir uma vertente de análise química, pois dessa forma sabe-se exatamente a quantidade de CP V ARI que foi substituída por cinza volante.

Como mencionado no item anterior, o material inerte foi adotado para que o consumo de cimento entre as séries se mantivesse constante, uma vez que cada série possuiu um teor de contaminação.

O filer calcário foi escolhido como material inerte para a compensação de massas nas pastas com adição de pirita. Além do fato de ser inerte, a escolha deste material foi feita com base na sua composição química evitando, por exemplo, que este afetasse a etapa de análise mineralógica das pastas por difração de raios X (DRX).

Desse modo, a escolha do material inerte considerou dois aspectos:

- O material ser inerte, ou seja, não poderia possuir reatividade que contribuísse para a resistência do sistema;
- Não ter em sua composição elementos constituintes que, pela sua estrutura cristalina, possuísem picos acentuados no ensaio de DRX, a exemplo do quartzo.

4.3.1. Cimento Portland – CP V ARI

O cimento base utilizado no composto cimentício foi o CP V–ARI, que foi escolhido por ser, dentre as opções ofertadas na região sul do Brasil, o mais puro, ou seja, o que possui menor porcentagem de adições.

A massa específica, obtida de acordo com a NBR NM 23 (2001), é de 3,14 g/cm³ e a TABELA 10 indica as propriedades químicas, físicas e mecânicas declaradas pelo fabricante para o lote utilizado nesta pesquisa.

Tabela 10. Caracterização química, física e mecânica do cimento Portland CP V – ARI.

Análise química									
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	CaO livre	Perda Fogo	Resíduo	Equivalente
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	Insolúvel (%)	Alcalino (%)
60	18,38	4,22	2,65	4,37	2,82	0,67	2,97	0,68	0,58

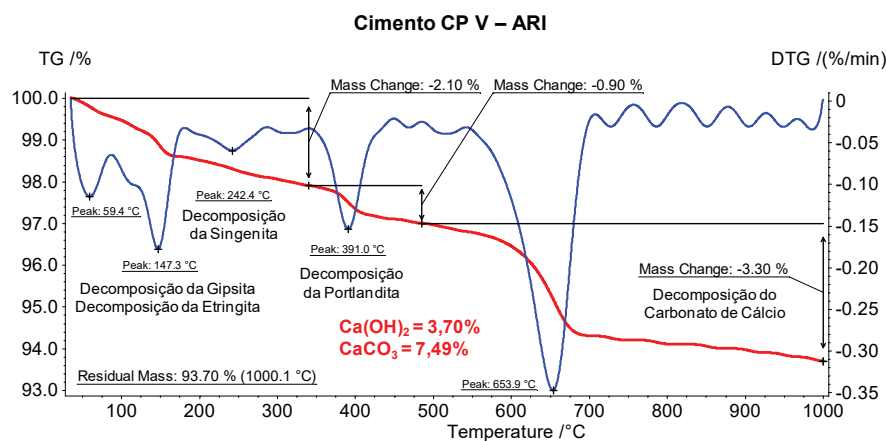
Análise física						Análise mecânica					
Expansão	Início	Fim	Consistência	Blaine	# 200	# 325	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	
Quente (mm)	Pega (h)	Pega (h)	Normal (%)	(cm ² /g)	(%)	(%)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	
0,5	02:20	03:00	28	4,13	0,4	3,6	22,5	34,8	42	48,8	

Fonte: Itambé (2014).

Para avaliar a quantidade de carbonato de cálcio no cimento anidro foi realizado um ensaio de termogravimetria no material. O teor de filler contido no cimento foi de 7,49%, encontrado pela perda de massa entre as temperaturas de 800°C e 1000°C, faixa de temperatura referente à decomposição do carbonato de cálcio, assim como visto na FIGURA 31.

Essa análise é interessante no trabalho realizado, pois esse composto está diretamente ligado à pureza do material. Segundo a NBR 5733 (1991) o teor de material carbonático no CP V –ARI não poderia ultrapassar 5%, o que não foi verificado neste caso.

Figura 31. Análise termogravimétrica do Cimento CP V – ARI anidro



Fonte: Capraro (2016).

4.3.2. Adição pozolânica – Cinza Volante

A cinza volante foi usada para ser mesclada com o cimento CP V – ARI, de modo a compor um aglomerante que pode ser enquadrado como CP IV, comum nas construções de obras de concreto massa como barragens. Esse material é o resultado da combustão do carvão mineral da jazida do vale do rio Tubarão. A amostra de adição usada neste experimento foi obtida no complexo termelétrico Jorge Lacerda, situado no município de Capivari de Baixo – SC. A adição mineral apresentou massa específica de $1,95 \text{ g/cm}^3$ (NBR NM 23:2001) e área específica BET (*Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller*) de $1,09 \text{ m}^2/\text{g}$.

Os resultados da análise química por fluorescência de raios-X da cinza volante são apresentados na TABELA 11.

Tabela 11. Caracterização química da cinza volante por fluorescência de raios-X.

CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Outros óxidos (%)	P.F. (%)
1,60	6,20	57,80	0,30	26,30	0,80	3,00	0,60	1,30	0,40	1,61

Outros óxidos: SrO + MnO + Tm₂O₃ + V₂O₅ + ZnO

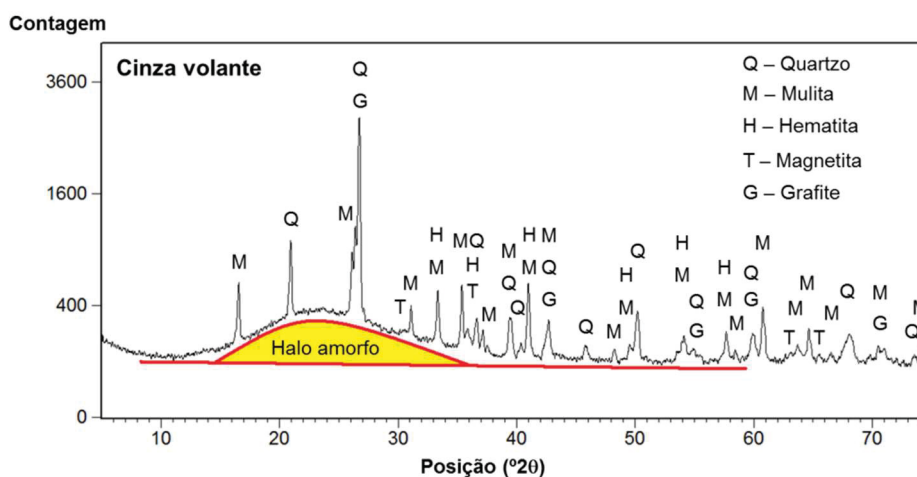
Cinza volante – Equivalente alcalino ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv.}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658.\text{K}_2\text{O}$): 2,57 %

Cinza volante – $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 90,3 \%$

Fonte: Capraro (2016).

O difratograma de raios-X da adição é apresentado na FIGURA 32. Nota-se a existência de um halo amorfo, comum para um material com atividade pozolânica, sendo este um indicativo de que existe tendência de reação com a portlandita no uso como adição para compósitos de cimento Portland (HOPPE FILHO *et al.*, 2017).

Figura 32. Difratoograma de raios-X da cinza volante.



Fonte: Capraro (2016).

4.3.3. Material inerte – Filer Calcário

O filer empregado é um calcário proveniente da região de Almirante Tamandaré, Paraná – Brasil. As características desse material são apresentadas nas TABELAS 12, 13 e 14.

Tabela 12. Caracterização do material inerte.

Propriedade	Valor obtido no ensaio	Norma técnica
Massa Específica	2,84g/cm ³	NBR NM 23 (2001)
Massa Unitária	0,85 g/cm ³	NBR NM 23 (2001)

Fonte: O autor, (2016).

Tabela 13. Caracterização química do filer calcário por fluorescência de raios-X.

CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	R.I. (%)	P.F. (%)
47,00 a 50,00	0,20	3,20 a 4,50	5,00 a 9,00	39,50 a 42,00

Fonte: Calfibra (2015).

Tabela 14. Análise granulométrica do filer calcário.

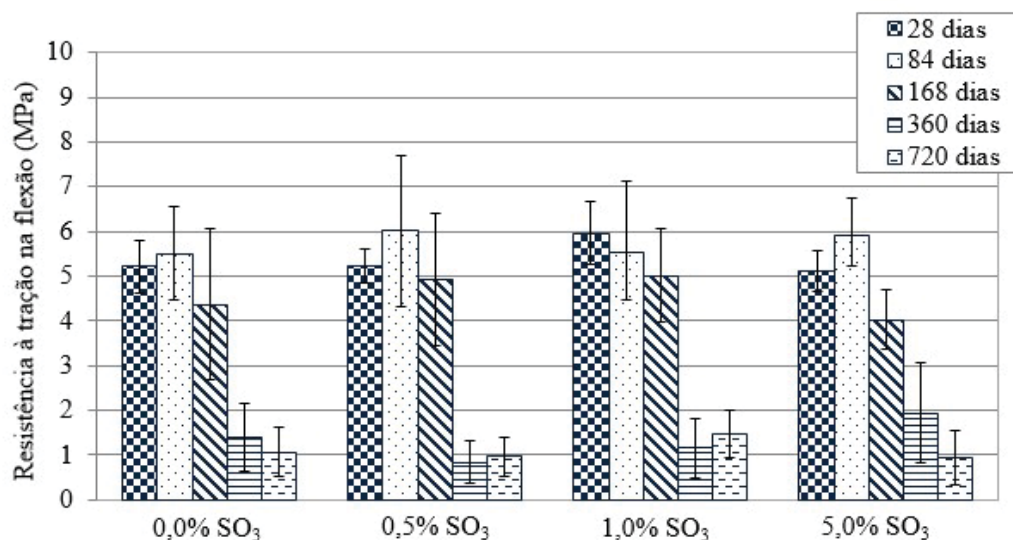
Peneira	% Retida
#50 (0,300 mm)	0,0
#80 (0,180 mm)	0,0 a 0,4
#200 (0,075mm)	6,0 a 8,0

Fonte: Calfibra (2015).

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A FIGURA 33 apresenta os resultados, na condição de ciclo de molhagem e secagem, para a resistência à tração na flexão das pastas contaminadas.

Figura 33. Resistência à tração na flexão dos corpos de prova prismáticos de pasta submetidos à condição de ciclo de molhagem e secagem.



Nos 28 e 84 dias de idade dos materiais foram obtidas resistências na ordem de 6 MPa para as quatro séries estudadas. Da primeira idade para a segunda não foi notado aumento significativo estatisticamente de resistência para nenhuma das séries. A proximidade dos valores obtidos e os altos coeficientes de variação (na ordem de 15%) fizeram com que as quatro séries fossem consideradas estatisticamente equivalentes nas duas idades, não havendo prejuízo a utilização do contaminante.

Aos 168 dias de idade, foram notados valores menores para a resistência à tração, para todas as séries estudadas, no entanto o único caso em que a análise estatística apontou diferença significativa entre os 84 e 168 dias foi a série 5,0% SO₃. Mesmo com a diferença apontada para essa série, indicando redução da resistência à tração para ela, as quatro séries foram consideradas estatisticamente semelhantes aos 168 dias.

Dos 168 dias de idade para os 360 dias notou-se grande diferença para todas as séries estudadas. O decréscimo do parâmetro foi próximo de 70% para todas as séries, quando feita a comparação entre as duas idades. Aos 720 dias os valores obtidos foram semelhantes aos 360 dias, valores na ordem 1MPa.

Em todas as idades foi notada equivalência estatística entre as séries, não podendo então ser justificada a queda pela presença do contaminante. Como esse grupo de estudo foi sujeito a condição de ciclo de molhagem e secagem nota-se que a causa para a queda de resistência é explicada pelas variações volumétricas sofridas pelos materiais, pela condição alternada de expansão (molhagem) e retração (secagem). Tal variação estaria aumentando a formação de microfissuras no interior das pastas, visíveis, como apresenta a FIGURA 34, diminuindo assim sua resistência à tração.

Figura 34. Fissuras observadas nas amostras prismáticas (4x4x16) cm³ sujeitas a condição de ciclo de molhagem e secagem.

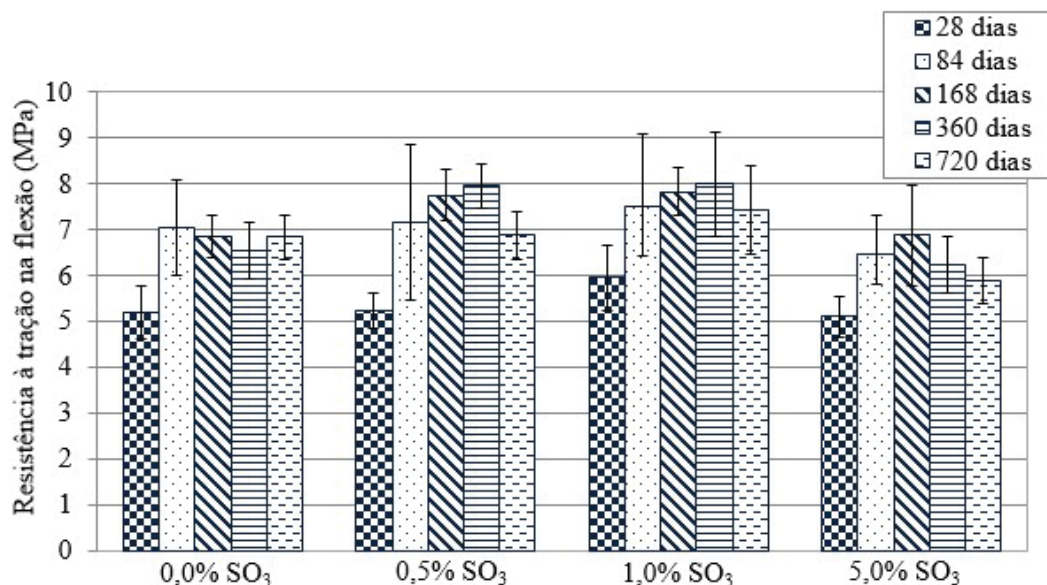


Fonte: O autor (2019).

Na condição submersa aerada (FIGURA 35) notou-se a equivalência estatística entre todas as séries aos 28 dias de idade, como mencionado na condição de ciclo, no entanto, quando feita a análise dos 28 para os 84 dias de idade notou-se diferença estatística para todas as séries. Desta forma, pode-se afirmar que todas apresentaram ganho de resistência à tração dos 28 para os 84 dias.

Dos 84 dias em diante, até o final do ensaio (720 dias), a condição submersa aerada apresentou resultados equivalentes quando feita a comparação da série com ela mesma, não apresentando nem ganho, nem queda de resistência, e quando feita a análise entre as séries, todas elas são equivalentes em todas as idades estudadas.

Figura 35. Resistência à tração na flexão dos corpos de prova prismáticos de pasta submetidos à condição submersa aerada.

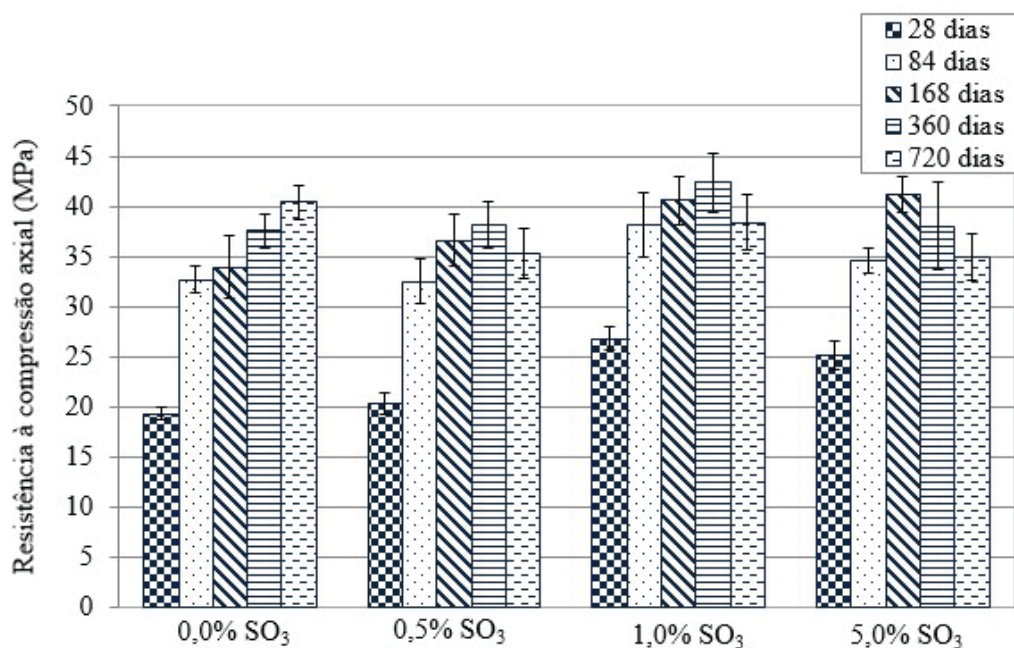


A não identificação de diferenças entre as séries estudadas mostra a não influência do contaminante empregado neste parâmetro estudado, dentro do tempo de 720 dias de exposição. Contudo, o mesmo resultado não foi observado por Haufe e Vollpracht (2019), que avaliando a influência do ataque externo de sulfatos identificaram queda de 25% da resistência à tração, aos 180 dias, das amostras sujeitas a maior concentração de sulfatos estudada ($6000 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{L}$) quando comparadas às amostras sujeitas a solução saturada com hidróxido de cálcio. Uma possível explicação para a diferença observada pode estar ligada a disponibilidade do contaminante, maior no ataque externo.

A queda nos valores de resistência à tração na condição de ciclo confirma a exposição como sendo prejudicial a essa propriedade, pela indução de surgimento de fissuras pela expansão e retração das amostras.

A FIGURA 36 apresenta os resultados de resistência à compressão axial das pastas contaminadas na condição de ciclo de molhagem e secagem.

Figura 36. Resistência à compressão axial dos corpos de prova prismáticos de pasta submetidos à condição de ciclo de molhagem e secagem.



Na primeira idade analisada, 28 dias, as séries de maiores contaminações (1,0% e 5,0% de SO_3) foram as responsáveis pelas maiores resistências. Nessa idade, as séries Ref. (0,0%) e SO_3 (0,5%) foram consideradas estatisticamente equivalentes, assim como, as séries SO_3 (1,0%) e SO_3 (5,0%). Os maiores valores de resistência para as séries de maior contaminação, em uma idade inicial, podem ser justificados pela colmatação inicial dos poros pelos produtos oriundos do ataque de sulfatos. Isto vai de acordo com o exposto por Araújo (2008), pois a formação dos produtos oriundos do ataque interno de sulfatos, nos vazios, colmata os espaços, promovendo aumento de resistência em um estágio inicial. Biczók (1972), Ouyang, Chen e Jiang (2014) e Souza (2016), estudando o ataque externo de sulfato de sódio, também relatam que com o resultado do ataque de sais de sulfato, em um momento inicial, o concreto tem sua resistência aumentada.

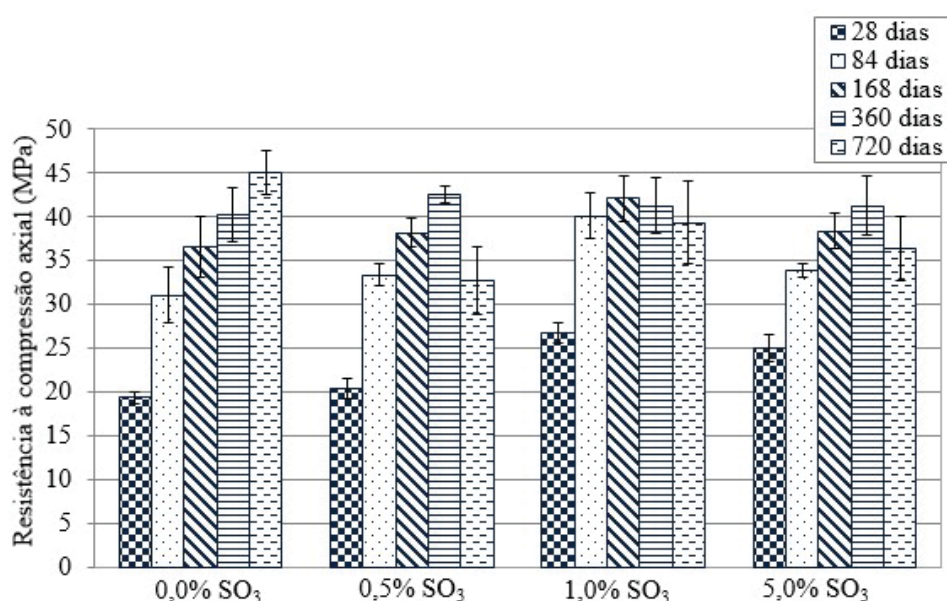
Aos 84 dias de idade todas as séries apresentaram aumento de resistência quando comparadas a elas mesmo aos 28 dias de idade. O resultado era esperado uma vez que o cimento utilizado na confecção das pastas possuía alta porcentagem de adição pozolânica (35%). Nessa idade a série 1,0% de SO_3 permaneceu sendo considerada a mais resistente, seguidas das demais, sendo estas últimas (0,0%; 0,5% e 5,0% de SO_3) equivalentes entre si.

Dos 168 dias de idade até os 720 dias as séries Ref. (0,0%), SO_3 (0,5%) e SO_3 (1,0%) não apresentaram nem aumento, nem redução de resistência quando comparadas a elas mesmas, possuindo então resistência constante. As três séries foram consideradas semelhantes estatisticamente nas três idades.

A série SO_3 (5,0%) pode ser considerada semelhante as demais nas idades de 168 e 360 dias, no entanto, na idade de 720 dias foi considerada semelhante somente às séries SO_3 (0,5%) e SO_3 (1,0%), possuindo menor resistência quando feita a comparação com a série referência (aproximadamente 12% inferior).

Na condição submersa aerada (FIGURA 37) foi notado o mesmo comportamento aos 28 dias, maior resistência para as séries de maior contaminação, e o aumento entre as séries dos 28 para os 84 dias, explicado pela atividade pozolânica do cimento utilizado (35% de adição de cinza volante).

Figura 37. Resistência à compressão axial dos corpos de prova prismáticos de pasta submetidos à condição de ciclo submersa aerada.



Considerando os valores médios, a série sem contaminação foi a única que apresentou aumento de resistência ao longo de todo o período estudado, sendo a última resistência (720 dias) superior em 225 % da primeira (28 dias).

A série SO_3 (0,5%) apresentou elevações significativas estatisticamente até a idade de 360 dias. Contudo, na idade de 720 dias a série apresentou redução de resistência, sendo menor em 23% do que na idade anterior (360 dias). Nas idades de 84, 168 e 360 dias, a série foi considerada estatisticamente equivalente com a série sem contaminação, só apresentando perda na propriedade na última idade.

A série SO_3 (1,0%) apresentou resistências constantes dos 84 aos 720 dias de idade, não sendo identificado aumento ou redução significativa. A série pode ser considerada mais resistente

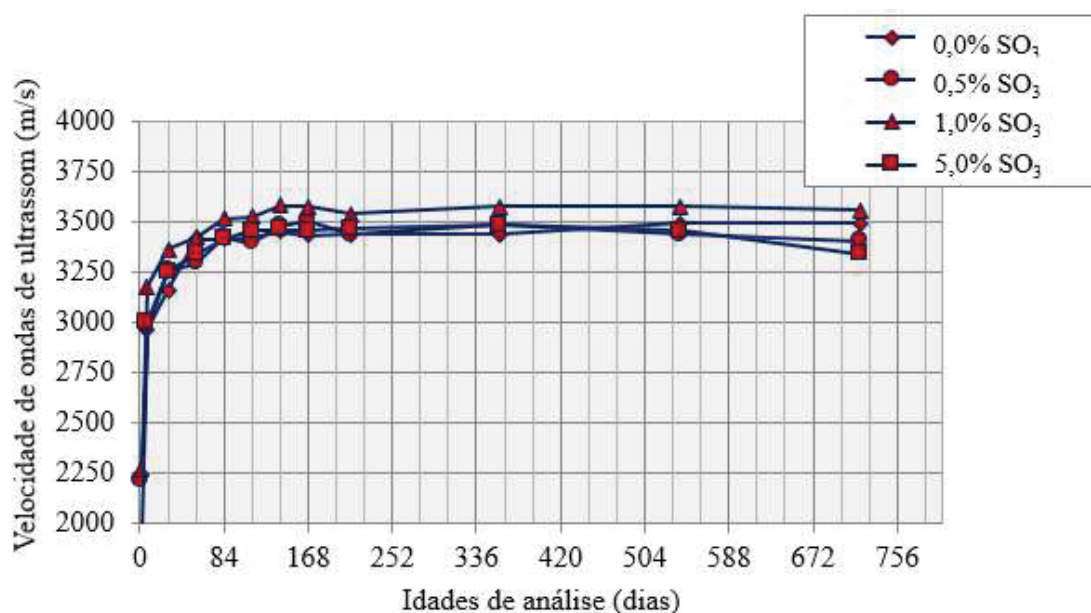
que a referência aos 84 dias, no entanto, nas demais idades, as duas séries foram consideradas semelhantes.

A série de maior contaminação, SO_3 (5,0%), apresentou, até 360 dias de idade, resistências equivalentes estatisticamente à série referência. No entanto, na última idade, 720 dias, assim como na condição de ciclo, a série apresentou diferença significativa com a série Ref. (0,0%), possuindo menor resistência (aproximadamente 17%).

Apesar de só indicada na última idade, a presença de contaminante no maior teor, nas duas condições de exposição, apresentou prejuízo na propriedade de resistência à compressão axial, quando feita a comparação com a série sem contaminação.

A FIGURA 38 apresenta o monitoramento da velocidade de ultrassom, nas pastas contaminadas, sujeitas a condição de ciclo de molhagem e secagem. O parâmetro estudado apresentou grande evolução para todas as séries analisadas, sendo próximo a 2000 m/s a um dia de idade e 3500 m/s aos 720 dias.

Figura 38. Monitoramento da velocidade de ondas de ultrassom para as pastas contaminadas na condição de ciclo de molhagem e secagem.



O aumento da velocidade de ultrassom ao longo das idades analisadas indica a densificação das matrizes. Nota-se grande evolução, para todas as séries, até os 84 dias de idade, posteriormente a isso, notam-se pequenas flutuações e estabilização dos valores. O crescimento inicial era esperado, uma vez que com a ocorrência das reações de hidratação há tendência de consumo de água e formação de produtos, tamponando os poros e diminuindo os vazios da matriz.

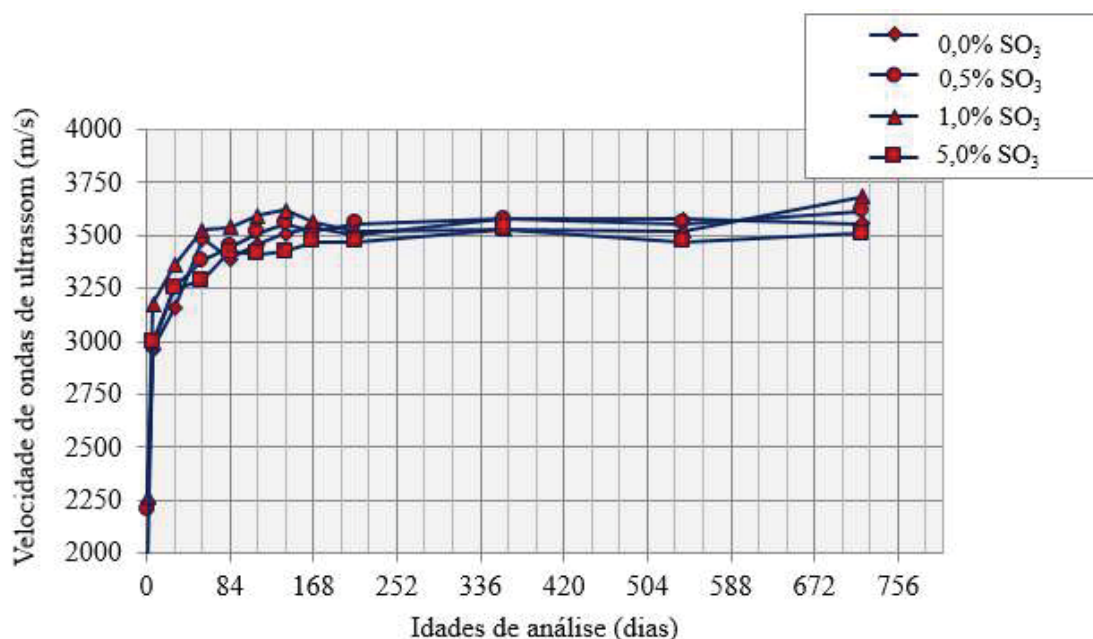
As séries puderam ser consideradas equivalentes estatisticamente em praticamente todo o estudo. Aos 720 dias de idade as séries SO_3 (0,5%) e SO_3 (5,0%) apresentaram uma pequena queda, mas suficiente para serem consideradas as menores, estatisticamente, quando comparadas as séries Ref. (0,0%) e SO_3 (1,0%).

O grupo sujeito a condição de molhagem e secagem foi o que apresentou menores resistências à tração, como apresentado anteriormente, possivelmente devido ao surgimento de fissuras pela condição de molhagem e secagem. No entanto, nota-se que os valores de velocidade de ultrassom tenderam a estabilizar-se ao longo do estudo, não indicando o surgimento de fissuras sugerido no ensaio de tração e observado presencialmente nas amostras.

O monitoramento na condição submersa aerada (FIGURA 39) foi semelhante, com grande progresso no parâmetro até próximo a idade de 84 dias e estabilização em idades posteriores. Ao contrário do que foi apresentado na idade de 720 dias na condição de ciclo, na condição aerada não foram notadas diferenças estatísticas entre as séries, não podendo então ser apontado prejuízo pelo teor de contaminante empregado.

O ensaio de ultrassom, aparentemente, não foi sensível a ponto de detectar a redução da resistência à tração dos compósitos estudados, para o tempo e para as condições empregadas neste estudo.

Figura 39. Monitoramento da velocidade de ondas de ultrassom para as pastas contaminadas na condição submersa aerada.



4.5.CONCLUSÕES

Os ensaios realizados nesta etapa podem auxiliar no entendimento das propriedades mecânicas de pastas contaminadas e também possibilitam avaliar as condições de exposição aceleradas adotadas para este estudo. Dentre as conclusões retiradas desse estudo podem ser listadas:

- O ensaio de resistência à tração na flexão não identificou diferença comportamental entre as séries estudadas, não sendo o teor de enxofre um fator de influência nesta propriedade, sob as condições deste estudo;

- O ensaio de resistência à tração na flexão foi fortemente influenciado sob a condição de exposição adotada, sendo a condição crítica para esse parâmetro a condição de ciclo de molhagem e secagem;

- O ensaio de resistência à compressão axial apresentou valores maiores, em idades iniciais, 28 e 84 dias, para as séries de maiores contaminações (1,0% e 5,0% de SO_3), explicados pela colmatação inicial dos poros;

- O ensaio de resistência à compressão axial, nas duas condições de exposição, indicou na última idade analisada, 720 dias, a série 5,0% de SO_3 como a de menor resistência, tendo influência o teor de contaminação adotado;

- O ensaio de ultrassom não foi sensível para a diferenciação das séries, não sendo então uma alternativa para diferenciar amostras contaminadas, nas condições de exposição e tempo de monitoramento adotado neste trabalho;

- O ensaio de ultrassom não foi sensível para a identificação das fissuras observadas nas amostras sujeitas ao ciclo de molhagem e secagem, consequência observada no ensaio de tração na flexão.

5. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MACRO E MICROESTRUTURAIS EM PASTAS CONTAMINADAS

5.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE

Como já mencionado em capítulos anteriores, o ataque interno de sulfatos é responsável por inúmeras alterações nas propriedades macro e microestruturais de compostos cimentícios contaminados, desde químicas, como alteração do pH (TAGNIT-HAMOU, CORIC e RIVARD, 2004) e formação de produtos instáveis (OLIVEIRA, CAVALARO e AGUADO, 2013), a físicas, com a geração de tensões pela formação de produtos expansíveis (GENOVÉS *et al.*, 2017).

Levando em consideração as informações levantadas, esta etapa do estudo procurou avaliar o comportamento físico e químico das pastas contaminadas apresentadas no capítulo anterior (4).

Para essas análises foram moldadas amostras prismáticas (2,5x2,5x28,5) cm³, para avaliação das variações dimensionais causadas pela presença de contaminante, e amostras cilíndricas, com 1,5cm de diâmetro e 1cm de altura, para avaliação da colmatação de poros e compostos deletérios formados.

Assim sendo, o estudo contou com a realização do ensaio de variação dimensional, com auxílio de um relógio comparador, do ensaio de porosidade total, para avaliação da colmatação dos poros e dos ensaios de difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV com EDS), para identificação de produtos formados.

A análise macroestrutural dos compostos cimentícios possibilita avaliar os efeitos deletérios do ataque na matriz cimentícia e confrontar com os resultados já obtidos nas outras etapas do estudo, como o acréscimo de resistência por uma possível colmatação de poros (ataque inicial) e também por decréscimo da mesma propriedade, possivelmente causado pelo total preenchimento de poros por produtos deletérios e geração de tensões internas.

A análise microestrutural auxilia na avaliação dos compostos químicos formados, assim como nas alterações microscópicas dos compostos avaliados.

Na sequência estão descritos os materiais e metodologias empregados nesta parte da pesquisa, e por fim os resultados.

5.2. MÉTODOS

5.2.1. Moldagem de amostras

Simultaneamente a moldagem das amostras (4x4x16) cm³, apresentadas no item 4.2.1, foram moldadas também as amostras prismáticas (2,5x2,5x28,5) cm³, e as amostras cilíndricas com 1,5cm de diâmetro e 1cm de altura. A mistura, a moldagem e a contaminação das séries ocorreu como descrito no item citado anteriormente.

As amostras prismáticas, por não haver normatização para avaliação da variação dimensional pelo ataque interno de sulfatos, foram confeccionadas em conformidade com a NBR 13583 (2014), norma brasileira que padroniza os ensaios de variação dimensional em barras de argamassa de cimento Portland, expostas à solução de sulfato de sódio. Dessa forma, a norma citada serviu como base de proposição para a indicação de dimensões dos corpos de prova, posicionamento de pinos para acompanhamento e procedimentos de leitura.

A TABELA 15 apresenta o número total de amostras moldadas para a realização do ensaio de variação dimensional nas pastas contaminadas. Foram consideradas 5 amostras para cada série, por conta da análise estatística, sendo 2 condições de exposição ao longo do estudo. Por ser um ensaio não destrutivo, as 10 amostras moldadas para cada série foram ensaiadas ao longo de 720 dias de estudo.

Tabela 15. Números de corpos de prova prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm para as pastas.

Séries estudadas	Condições de exposição (molhagem e secagem/submersa)	Número de CP'S para análise estatística	Total de CP'S prismáticos (2,5x2,5x28,5) cm
Ref. (0,0%)	2	5	10
SO ₃ (0,5%)	2	5	10
SO ₃ (1,0%)	2	5	10
SO ₃ (5,0%)	2	5	10
TOTAL GERAL:			40

No momento do preparo dos corpos de prova prismáticos de (4x4x16) cm³ e (2,5x2,5x28,5) cm³ eram recolhidas amostras em pequenos potes plásticos, de 20 ml, hermeticamente fechados, para o ensaio de porosidade, DRX e MEV. Para o ensaio de porosidade foram consideradas 5 amostras para cada série, em cada idade, para análise estatística com o Teste de Tukey. Para os ensaios de DRX e MEV foi considerada somente uma amostra por série, em cada condição de exposição, não sendo

realizado tratamento estatístico dos difratogramas e imagens obtidos. As TABELAS 16, 17 e 18 apresentam o total de amostras para os ensaios de porosidade, MEV com EDS e DRX.

Tabela 16. Números de amostras para o ensaio de porosidade total em pastas.

Séries estudadas	Número de idades sob uma condição de exposição (28 dias)	Número de idades sob duas condições de exposição (84, 168, 360 e 720 dias)	Número de amostras	Total de amostras
Ref. (0,0%)	1	4x2	5	45
SO ₃ (0,5%)	1	4x2	5	45
SO ₃ (1,0%)	1	4x2	5	45
SO ₃ (5,0%)	1	4x2	5	45
TOTAL GERAL:				180

Tabela 17. Números de amostras para o ensaio de MEV com EDS em pastas.

Séries estudadas	Número de idades sob uma condição de exposição (28 dias)	Número de idades sob duas condições de exposição (168, 360 e 720 dias)	Total de amostras
Ref. (0,0%)	1	3x2	7
SO ₃ (0,5%)	1	3x2	7
SO ₃ (1,0%)	1	3x2	7
SO ₃ (5,0%)	1	3x2	7
TOTAL GERAL:			28

Tabela 18. Números de amostras para o ensaio de DRX em pastas.

Séries estudadas	Número de idades sob uma condição de exposição (28 dias)	Número de idades sob duas condições de exposição (84, 168, 360 e 720 dias)	Total de amostras
Ref. (0,0%)	1	4x2	9
SO ₃ (0,5%)	1	4x2	9
SO ₃ (1,0%)	1	4x2	9
SO ₃ (5,0%)	1	4x2	9
TOTAL GERAL:			36

Todas as amostras empregadas nesta etapa do estudo foram submetidas, até o 28º dia de idade, à cura úmida, e após essa idade às condições de exposição estudadas (secagem/molhagem e submersa aerada).

5.2.2. Condições de exposições

As condições de exposição adotadas nesta etapa do estudo foram as mesmas aplicadas no estudo de propriedades mecânicas de pastas cimentícias (item 4.2.2), ciclo semanal de molhagem e secagem e submersa aerada.

5.2.3. Ensaio de variação dimensional

Para avaliação da variação dimensional foram ensaiados corpos de prova prismáticos de pasta cimentícia contaminadas. Pela sensibilidade do ensaio, optou-se pela realização diária de leituras nos primeiros 28 dias de idade, após isso, até os 360 dias de idade das amostras, as leituras foram semanais, e dos 360 dias em diante as leituras foram mensais.

No dia das leituras, os corpos de prova eram retirados da condição em que se encontravam, tanque oxigenado ou câmara seca, e era feita a medição de suas dimensões em um pórtico padrão com relógio comparador, de precisão de 0,001 mm, acoplado. Este tipo de leitura não é destrutiva, viabilizando o monitoramento da variação dimensional ao longo do tempo de ensaio.

A média deste ensaio foi obtida por meio de 15 valores, sendo três leituras por corpo de prova, do total de cinco para cada série em cada exposição. Os resultados obtidos neste ensaio foram tratados estatisticamente por meio do teste de Tukey, com 95% de confiança.

5.2.4. Ensaio de porosidade total

Nas idades determinadas (28, 84, 168, 360 e 720 dias), as amostras eram recolhidas da condição em que estavam (imersão), identificadas e tinham as massas: saturada superfície seca (M_{SSS}), submersa (M_{SUB}) e seca (M_{SECA}) determinadas, de acordo com o descrito por Montes, Valavala e Haselbach (2005). Assim sendo, primeiramente, as amostras cilíndricas eram fragmentadas e cinco fragmentos eram coletados e secos superficialmente, para posterior determinação da massa saturada superfície seca (M_{SSS}), em balança analítica, com precisão de 0,0001g. Na sequência, essas mesmas amostras eram pesadas em balança hidrostática de precisão de 0,0001g para a determinação da massa submersa (M_{SUB}). Após esta etapa, as amostras foram acondicionadas em recipiente polimérico e imergidas em álcool etílico p.a. durante 24 horas e, na sequência, retiradas do álcool e secas em estufa a 40 °C (24 horas), com critério de atingimento de constância de massa. As amostras tiveram, então, a massa seca (M_{SECA}) determinada na mesma

balança analítica com 0,0001g de precisão. A porosidade das pastas, nas idades de interesse, foi determinada por meio da EQUAÇÃO (6).

$$\text{Porosidade} = \frac{M_{\text{SSS}} - M_{\text{SECA}}}{M_{\text{SSS}} - M_{\text{SUB}}} \cdot 100 \quad (6)$$

A média deste ensaio foi obtida por meio de 5 valores, 5 amostras para cada série, em cada condição. Os resultados obtidos neste ensaio foram tratados estatisticamente por meio do teste de Tukey, com 95% de confiança.

5.2.5. Ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas idades determinadas (28, 84, 168, 360 e 720 dias) as amostras tinham suas reações de hidratação paralisadas, procedimento este feito em conformidade com o descrito por Duart (2008). As amostras eram retiradas da condição em que estavam e imergidas em álcool etílico p.a. por 24 horas. Após esse período, as amostras eram retiradas do álcool e colocadas em estufa a 40°C por 24 horas. Ao fim do processo, as amostras eram armazenadas em recipiente plástico identificado, os quais eram colocados em um dessecador contendo sílica gel até o momento de realização do ensaio.

A análise por microscopia eletrônica de varredura com EDS permite a avaliação do material por imagem e a identificação dos elementos químicos presentes na amostra. Dessa forma, o ensaio permite identificar o processo de alteração do sulfeto ao longo das idades estudadas, bem como a formação de produtos que caracterizem o ataque interno por sulfatos.

As imagens de microscopia foram obtidas com um microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3 e microsonda analítica de raios-X Oxford X-Max 50 (EDS).

No momento do ensaio de EDS as amostras foram coladas ao porta amostras com esmalte de grafite, material condutor, FIGURA 40, permitindo a varredura e identificação dos elementos.

Posteriormente a identificação dos elementos por EDS, as amostras foram metalizadas a ouro, para melhorar a qualidade das imagens finais e permitir maiores magnificações.

As amostras não foram metalizadas a ouro desde o princípio pela influência deste na identificação dos elementos. Pelo fato do ouro apresentar energia dispersiva próxima ao enxofre os picos dos elementos poderiam ser coincidentes comprometendo a análise.

O preparo da amostra com embutimento e polimento poderia prejudicar a análise final dos elementos e imagens, assim sendo as análises foram realizadas na superfície de fratura da amostra, por esta ser a região de existência de poros e produtos depositados.

Figura 40. Amostras de MEV coladas ao porta amostra com cola de grafite para o ensaio de EDS.



Fonte: O autor (2019).

5.2.6. Ensaio de difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma ferramenta qualitativa que permite a identificação de fases químicas de uma amostra, empregando, para análise, um banco de dados com informações das características do arranjo atômico dos diferentes materiais.

Como resultado, o ensaio apresenta a caracterização da estrutura cristalina de um determinado material, por meio de um difratograma, onde são indicadas as intensidades características da estrutura cristalina de cada constituinte da amostra existente.

Sendo feito o uso de técnicas conjuntas, como a quantificação aproximada das fases por ajustes matemáticos do difratograma, como foi aplicado neste estudo, é possível inferir sobre a quantidade dos elementos presentes na amostra. A técnica, conhecida como *Profile Fitting* (ajuste de perfil) calcula as características do perfil aplicando uma gama de funções matemáticas. Essas funções obtêm informações sobre as características do pico como: posição, intensidade, simetria, largura e forma. Nesta técnica, cada pico de difração do banco de dados é ajustado independentemente com uma função com base nos padrões de difração do banco de dados utilizados na interpretação dos dados (*International Centre for Diffraction Data - ICDD*). A soma de todos os picos simulados cria um perfil semelhante aos dados experimentais. São realizadas, então, iterações variando a proporção entre cada uma das fases de forma que o perfil simulado se ajuste da melhor forma possível aos dados experimentais. A qualidade do ajuste é verificada com base em parâmetros estatísticos do ajuste (SPEAKMAN, 2019).

Diferente do refinamento Rietveld, nenhuma informação de fase (célula unitária e grupo espacial) é necessária. Contudo, esta técnica não permite a estimativa de material amorfo e os cálculos são realizados com 1% de precisão. Neste trabalho foi utilizada a função Pseudo-Voigt para o ajuste dos dados pela técnica de ajuste de perfil com 20 iterações.

As amostras empregadas para esse ensaio foram submetidas ao mesmo procedimento de preparo e de paralização da hidratação usado no ensaio de MEV, no entanto, depois de paralisadas foram pulverizadas em almofariz com pistilo, e passadas na peneira 0,075mm, uma vez que foram ensaiadas em pó.

A análise foi realizada em um equipamento da marca AMTU, de potência igual a 40kV/30mA. O ensaio foi realizado a partir de 5° até 75° em varredura angular 2θ , com passo de 0,02° 2θ e tempo de passo igual a 1 segundo.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As pastas empregadas nesta etapa do estudo foram as mesmas utilizadas no estudo anterior, propriedades mecânicas de pastas contaminadas. Sendo assim, os materiais empregados são os mesmos apresentados no item 4.3.

5.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

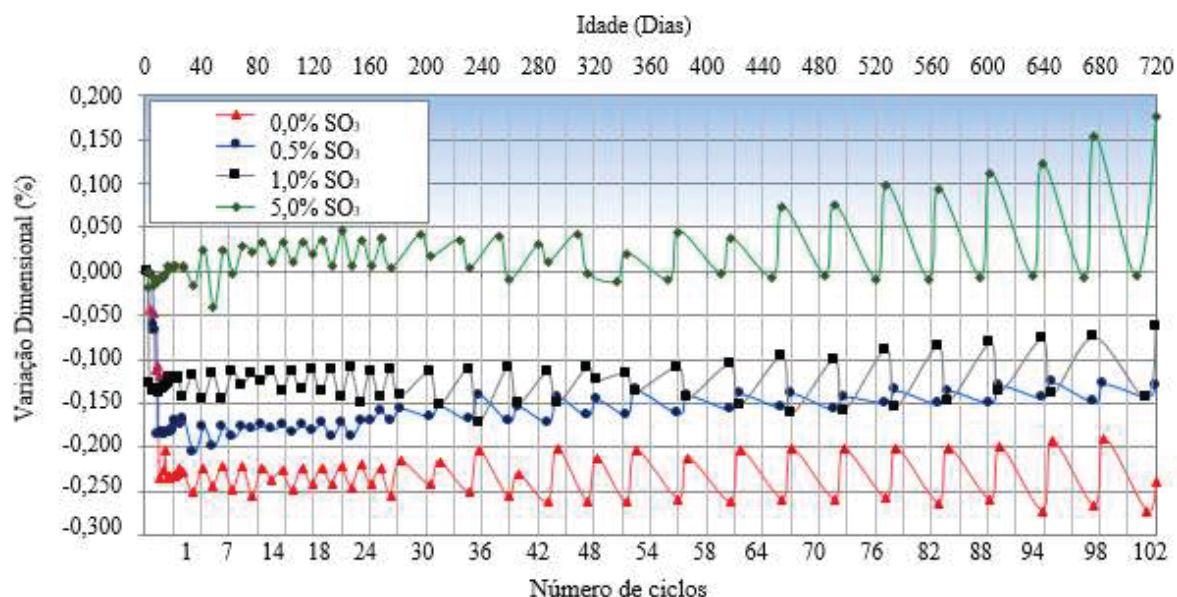
5.4.1. Variação dimensional

A FIGURA 41 apresenta o monitoramento da variação dimensional das pastas contaminadas na condição de ciclo de molhagem e secagem.

Até os 14 dias de idade das amostras nota-se que houve um processo intenso de retração, inerente a hidratação e secagem dos corpos de prova. Nesta idade observou-se retrações de 0,23% para a série Ref. (0,0%), 0,19% para a série SO_3 (0,5%), 0,14% para a série SO_3 (1,0%) e 0,03% para a série SO_3 (5,0%). Nota-se que a medida que aumentou a contaminação diminuiu-se a retração da amostra. Esse fenômeno pode vir a ser explicado pela oxidação inicial da contaminante, pirita, que gerou uma expansão inicial compensando a retração ocorrida, se comparado com a série de referência.

Após os 14 dias de idade, as séries tenderam a estabilizar-se no patamar de oscilação devido a condição de exposição. As séries Ref. (0,0%), SO_3 (0,5%) e SO_3 (1,0%) mantiveram valores próximos ao observado nos 14 dias até os 720 dias de idade. Já a série SO_3 (5,0%) apresentou, após os 600 dias de idade, uma expansão considerável, de 0,179%.

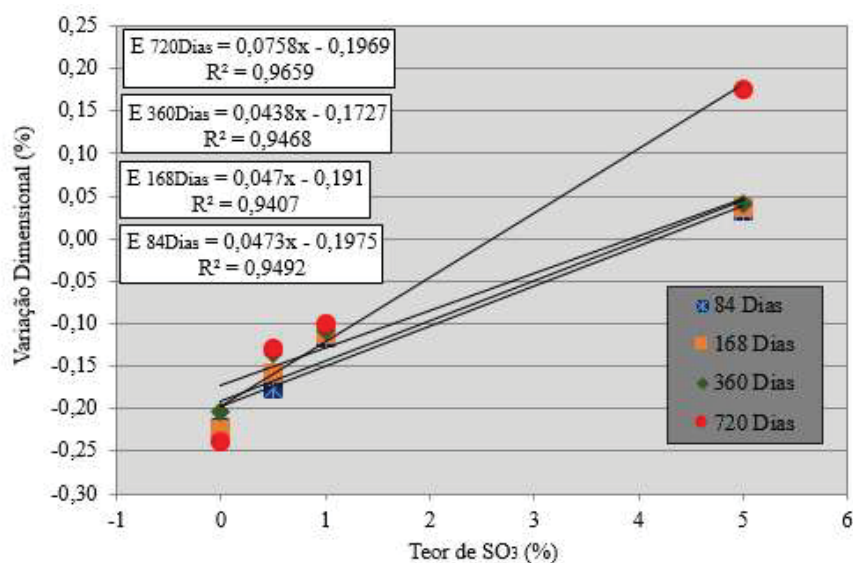
Figura 41. Monitoramento da variação dimensional das pastas contaminadas por sulfetos na condição de ciclo de molhagem e secagem.



A série de maior contaminação, tomando como referência o 14º dia (período final do processo de retração), foi a que apresentou a maior expansão ao longo do estudo. A expansão observada pode ser explicada pela formação de produtos expansivos, derivados do ataque, como a etringita, como também observado e explicado por Scrivener e Skalny (2004).

Na FIGURA 42 é apresentada a relação entre a variação dimensional observada e os teores de contaminação empregados, para cinco idades isoladas. Nota-se que o modelo linear se mostrou adequado para a análise dos dados, sendo o menor R^2 igual a 0,9407. Desta forma, infere-se que a variação dimensional possui comportamento linear quanto ao teor de contaminante empregado. Essa mesma conclusão, do comportamento linear entre as duas variáveis, também é mencionada por Campos (2012).

Figura 42. Variação dimensional *versus* teor de contaminação por SO₃ na condição de ciclo de molhagem e secagem.

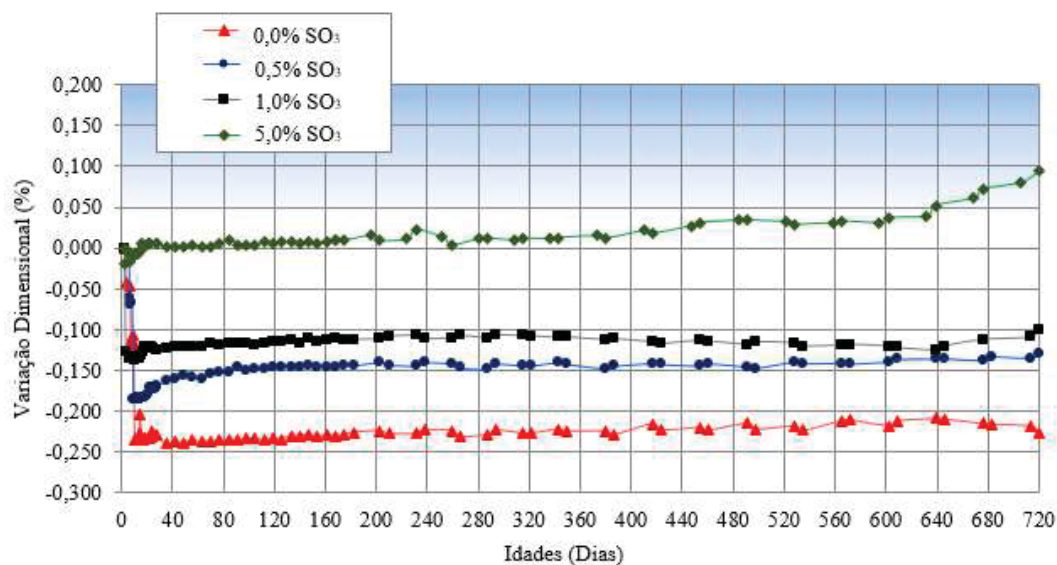


Na condição submersa aerada (FIGURA 43), observou-se o mesmo comportamento decrescente de retração, até os 14 dias de idade, de acordo com o teor de contaminante empregado, isso porque as amostras estavam sujeitas a mesma condição de cura submersa.

Ao contrário do observado na condição de ciclo de molhagem e secagem, as oscilações foram mais brandas ao longo das leituras, uma vez que as amostras estavam sempre na condição saturada.

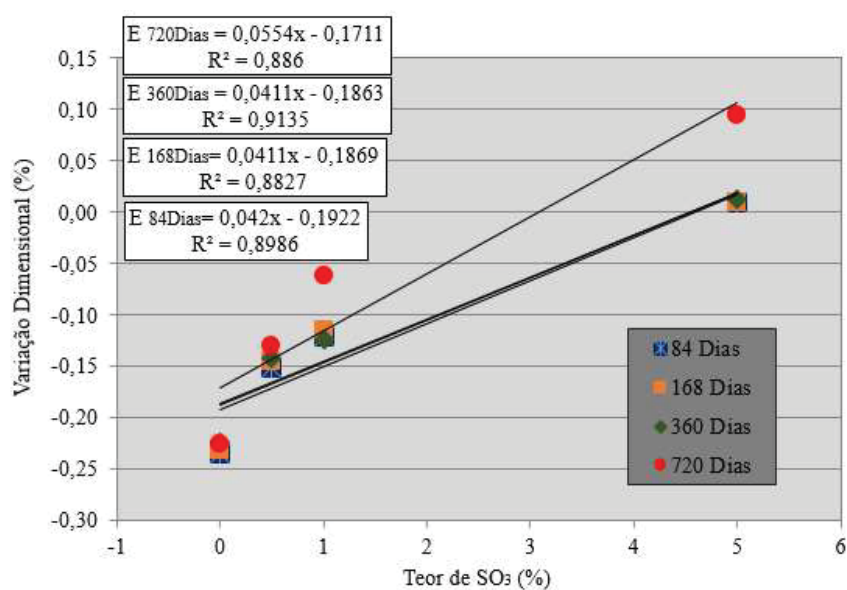
A última leitura realizada nesta condição também indicou a expansão para a série de maior contaminação, no entanto mais branda, de 0,098%. Assim sendo, nota-se que a condição de ciclo foi mais favorável a ocorrência do ataque. Este comportamento é explicado pelo fato que o ciclo de molhagem e secagem proporciona acesso de água e oxigênio abundante. No caso da imersão em água aerada, o acesso de oxigênio é condicionado a capacidade de dissolução na água.

Figura 43. Monitoramento da variação dimensional das pastas contaminadas por sulfetos na condição submersa aerada.



A FIGURA 44 apresenta a relação entre a variação dimensional das barras e o teor de contaminação adotado, na condição submersa aerada. É possível observar que em todas as idades a correlação entre as duas variáveis foi alta, indicando mais uma vez a alta correlação com o modelo linear, contudo um pouco menor que no caso da condição anteriormente apresentada, sendo o menor R^2 neste caso igual a 0,8827.

Figura 44. Variação dimensional *versus* teor de contaminação por SO_3 na condição submersa aerada.



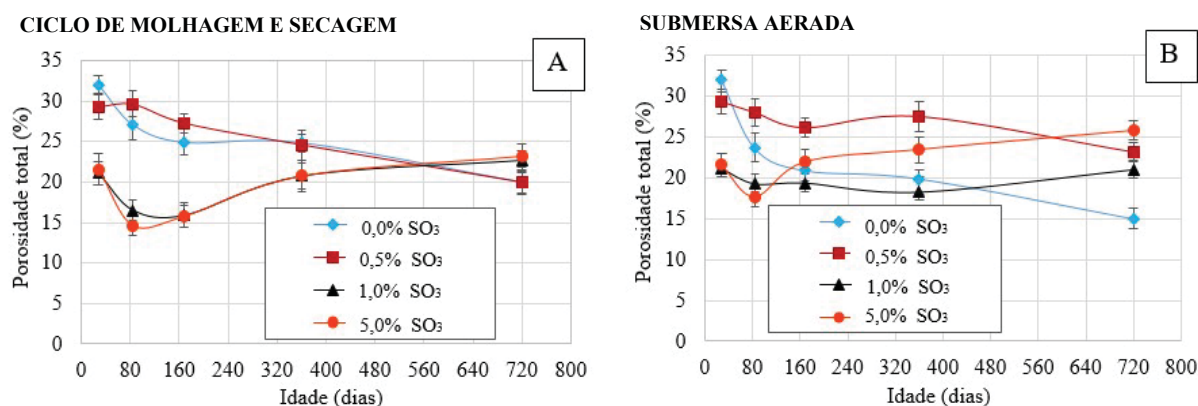
As equações obtidas nesta avaliação são interessantes sob o ponto de vista de projeções para casos reais. Existindo deformações limites, pode-se inferir sobre o teor máximo de contaminante a ser utilizado na estrutura de concreto projetada e também em que idade essa deformação máxima ocorreria.

Campos, López e Aguado (2016), após observações a uma barragem real, Graus – Espanha, e análises por meio de modelos numéricos, chegaram a deformações horizontais, a montante, na ordem de 200 mm em um intervalo de 30 anos. A barragem estudada foi confeccionada em concreto com a presença de agregado contaminado por pirita no teor 1,98% de SO_3 . Sendo assim, nota-se que o fenômeno de expansão, devido a presença de contaminação por enxofre, de fato ocorre em estruturas reais.

5.4.2. Porosidade total

O ensaio de porosidade confirmou o observado nos ensaios de resistência à compressão axial e também no de variação dimensional, pois, nas idades iniciais das pastas, até os 84 dias, as séries de maiores contaminações (1,0% e 5,0% de SO_3) foram as que apresentaram as menores porosidades, confirmando a maior densificação da matriz pelo estágio inicial do ataque. O fenômeno, relatado também por Gomides (2009), é explicado pela presença de poros e vazios em idades iniciais com capacidade física de acomodar os produtos inicialmente formados. Contudo, a partir da idade de 360 dias observou-se uma inversão do comportamento das curvas, mais nítida na condição de ciclo de molhagem e secagem, entre as séries de maiores contaminações com as de menores contaminações. Assim sendo, como observado na FIGURA 45, nas idades iniciais as séries contaminadas possuíram as menores porosidades e na idade final foram as responsáveis pelos maiores valores de porosidade.

Figura 45. Porosidade total das pastas cimentícias nas condições de exposição estudadas. A – Condição de ciclo de molhagem e secagem; B – Condição submersa aerada.



Na condição de ciclo não houve influência na porosidade total da pasta de cimento para o teor de 0,5% de SO_3 , sendo o comportamento muito semelhante ao grupo referência (0,0% de SO_3). Já para os teores de 1,0% e 5,0% de SO_3 houve redução significativa da porosidade até a idade de 168 dias, devido à formação de produtos deletérios, como a etringita e a gipsita. Embora ainda existam espaços vazios disponíveis, a partir dessa idade a microestrutura passou a ser submetida a tensões internas, o que pode ter provocado o surgimento de microfissuras na matriz e, com isso, o aumento progressivo da porosidade nas pastas de cimento mais contaminadas. Para o teor de 1,0% de SO_3 , apesar do aumento progressivo da porosidade a partir de 168 dias, a resistência à compressão não foi afetada, sendo observada uma diminuição desta somente após 360 dias. Para o teor de 5,0% de SO_3 , o aumento da porosidade após 168 dias causou uma diminuição na resistência à compressão nessa mesma idade.

Na condição de submersa aerada a série 0,5% de SO_3 apresentou comportamento semelhante a série referência na idade inicial, mas ao longo das outras idades tendeu a apresentar um comportamento mais semelhante às séries de maiores contaminações.

Na última idade analisada (720 dias) houve inversão do comportamento do parâmetro avaliado, uma vez que as séries com 1,0% e 5,0% de SO_3 apresentaram maior porosidade na condição de ciclo, e as séries 0,5%, 1,0% e 5,0% de SO_3 apresentaram maior porosidade na condição de submersa aerada. Sendo assim, as séries contaminadas apresentaram as maiores porosidades na idade final, indicando uma possível fragilidade da matriz. Comportamento semelhante a esse foi observado por Yan *et al.* (2019), em um estudo com amostras expostas a solução de Na_2SO_4 (ataque de sulfato externo). Em idades iniciais (até 180 dias), as amostras expostas a solução de 5% de Na_2SO_4 apresentaram porosidades menores que aquelas expostas à solução de referência (confirmada pela cristalização de produtos deteriorantes nos poros). Em idades avançadas (540 dias), com o avanço do ataque, as amostras tiveram porosidades maiores do que as referências.

Sun *et al.* (2018) também demonstraram, em seu estudo, que em um período inicial há uma diminuição na porosidade de concretos expostos a soluções de sulfato. No entanto, a partir dos 20 dias de exposição, observaram um aumento na porosidade. Os autores associam a redução da porosidade à formação de etringita e gipsita em poros de concreto.

Assim, de acordo com os estudos de Yan *et al.* (2019) e Sun *et al.* (2018), a redução da porosidade de até 300 dias, em torno de 15%, deve ocorrer devido à formação de cristais de etringita e gipsita nos poros de concreto. Por outro lado, o aumento da porosidade após esse período deve ter ocorrido devido ao aparecimento de microfissuras causadas pelo preenchimento completo dos poros

e a geração de tensões internas. A técnica de microscopia eletrônica de varredura com EDS, com os resultados apresentados na sequência, foi usada para confirmar a teoria.

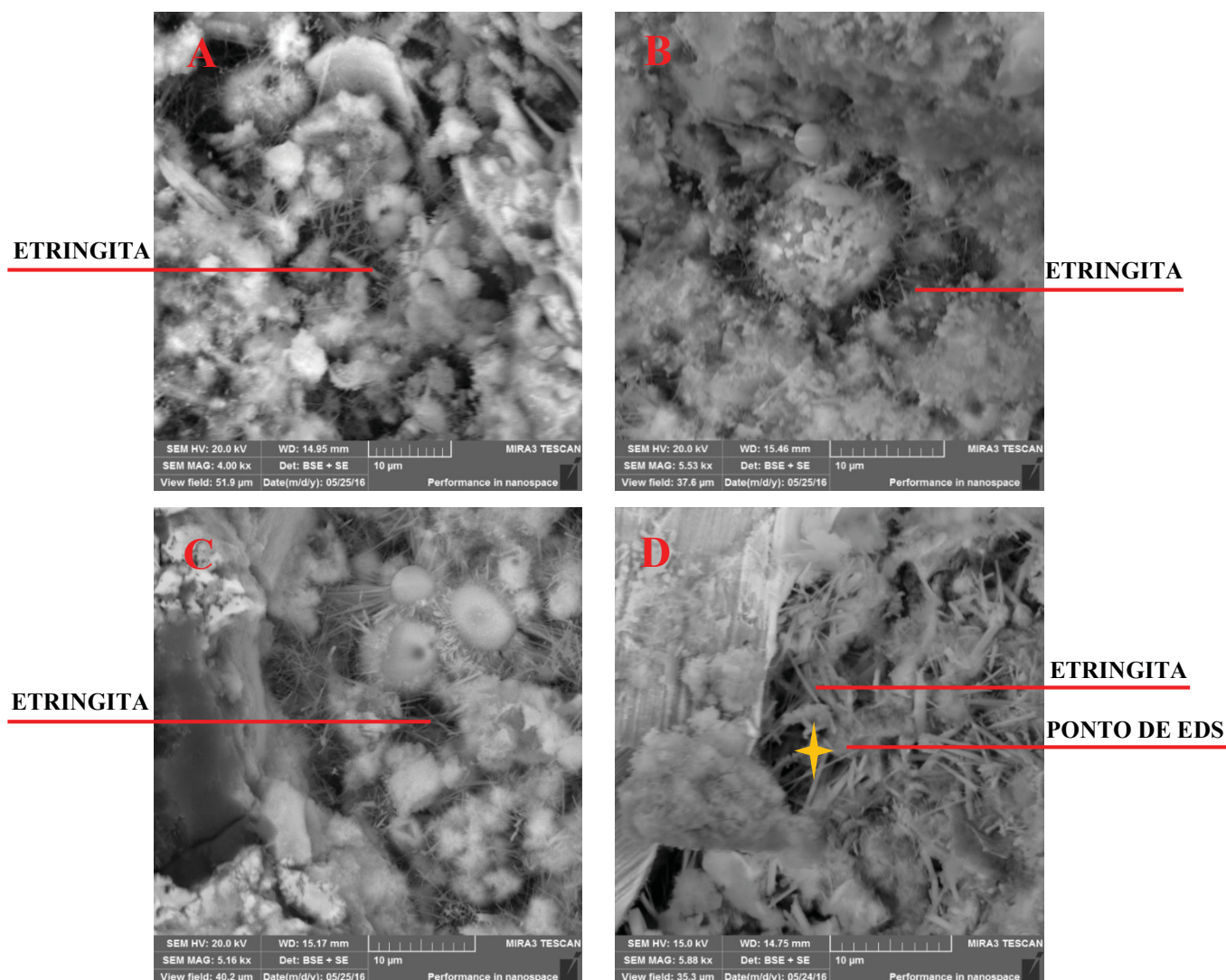
5.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com sistema de energia dispersiva (MEV com EDS)

Aos 28 dias de idade, em altas magnificações, na ordem de 5kx, foi possível identificar a presença de cristais aciculares, semelhantes aos de etringita em todas as séries. A presença desses pequenos cristais, aos 28 dias de idade, para todas as séries, é decorrente do processo natural de hidratação do cimento Portland, sendo a etringita chamada de primária (CLARK *et al.*, 2008). A presença dos cristais, em idades iniciais, em amostras sem contaminação, também foi observada e relatada no trabalho de Sidorova *et al.* (2014).

A FIGURA 46 apresenta as imagens obtidas para todas as séries, sendo: A – imagem obtida para a série referência; B – imagem obtida para a série contaminada em 0,5%; C – imagem obtida para a série contaminada com 1,0%; D – imagem obtida para a série contaminada em 5,0%.

Ainda nessa idade não foi possível identificar diferenças notórias entre as amostras, tendo todas elas aspectos micro estruturais muito similares. Para confirmação da presença dos cristais nessa idade foi realizada uma análise de EDS na FIGURA 46 D, no ponto indicado na imagem.

Figura 46. Presença de grãos aciculares nas séries estudadas aos 28 dias de idade. A – Série Ref. (0,0%); B – Série SO₃ (0,5%); C – Série SO₃ (1,0%); D – Série SO₃ (5,0%).



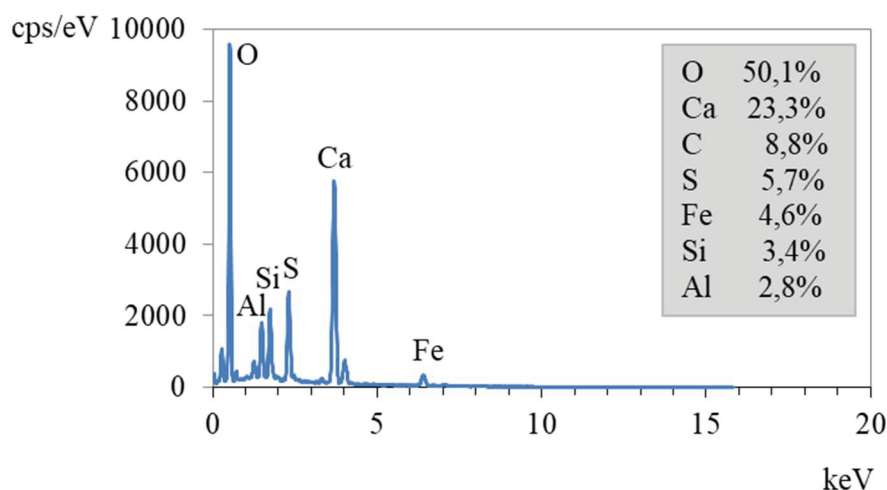
Fonte: Adaptado Capraro (2016).

Nota-se na FIGURA 47 o espectro obtido para a série de maior contaminação aos 28 dias de idade. Levando em consideração os elementos presentes, cálcio, enxofre, alumínio e ferro, e a porcentagem dos mesmos, confirma-se a presença de etringita.

Levando em consideração as porcentagens apresentadas na FIGURA 47 e as porcentagens teóricas da etringita fez-se a análise comparativa apresentada na TABELA 19, confirmando a possibilidade da presença dos cristais, pela quantidade suficiente de elementos. A coluna de normalização tomou como base o elemento de menor porcentagem no EDS, sendo neste caso o alumínio com 2,80%. A partir deste valor e dos percentuais teóricos da etringita foram obtidos os valores normalizados para os outros elementos. A coluna da diferença representa a porcentagem que excedeu entre o EDS e a normalização realizada com os percentuais teóricos, indicando a presença

também de outros elementos. Cabe ainda destacar que o EDS não quantifica a presença de hidrogênio, desta forma os cálculos não foram realizados para este elemento.

Figura 47. Espectro de EDS obtido para a série de maior contaminação aos 28 dias de idade.



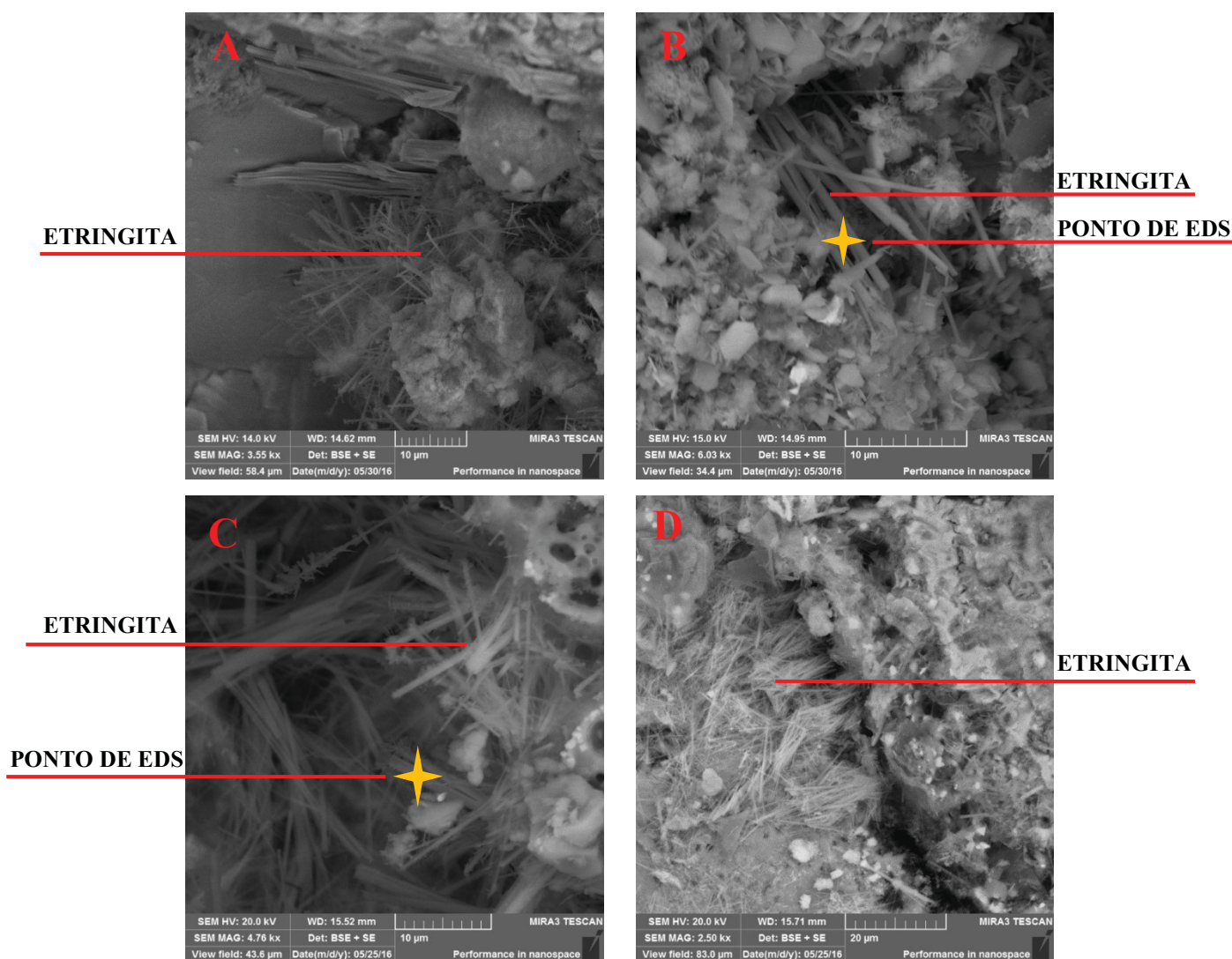
Fonte: Capraro (2016).

Tabela 19. Análise da proporção dos elementos cálcio, alumínio, enxofre, oxigênio e hidrogênio na etringita para o ponto de EDS da FIGURA 46 D.

Elementos	Percentual teórico dos elementos na etringita ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaOSO_4 \cdot 32H_2O$)	EDS	Normalização EDS (etringita)	Diferença
Ca	19,13%	23,30%	12,50%	10,80%
Al	4,30%	2,80%	2,80%	0,00%
S	7,67%	5,70%	5,00%	0,70%
O	63,74%	50,10%	41,50%	8,60%
H	5,14%	-	-	-

Aos 168 dias de idade, as amostras já haviam sido submetidas às duas condições de exposição consideradas neste estudo, ciclo de molhagem e secagem e submersa aerada. Para as séries de maior contaminação (1,0% e 5,0% de SO_3) ainda foi possível a identificação de cristais aciculares, nas duas condições estudadas, como apresentado na FIGURA 48. Nota-se, ainda, nas imagens a presença de gel, indicativo de ocorrência de reações (DEMIR, GUZELKUCK e SEVIM, 2018) e, portanto, da ocorrência do ataque.

Figura 48. Cristais aciculares observados para as séries de maior contaminação por SO_3 aos 168 dias de idade. A- Série SO_3 (1,0%) na condição de ciclo; B – Série SO_3 (1,0%) na condição submersa; C – Série SO_3 (5,0%) na condição de ciclo; D – Série SO_3 (5,0%) na condição submersa.



Fonte: Adaptado Capraro (2016).

Na série Ref. (0,0%) e SO_3 (0,5%), nas magnificações usadas, não foram identificados os cristais semelhantes aos de etringita. A não identificação dos cristais, na idade mencionada, pode ser explicada pela transformação da etringita primária em monossulfoaluminato. Segundo Wang *et al.* (2016), composições cimentícias saudáveis tendem a não apresentar cristais de etringita em idades avançadas, pois, sem uma nova fonte de sulfato a etringita primária se torna monossulfoaluminato, apresentando uma morfologia diferenciada.

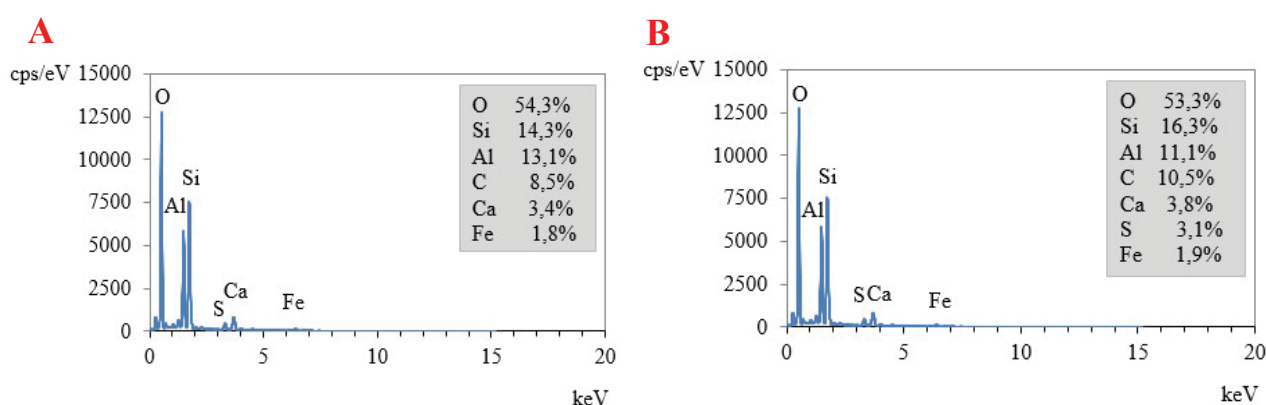
Ayora *et al.* (1998) indicam em seu estudo a deposição de produtos nos poros, como gipsita ou etringita, em concretos com estágio avançado de alteração pela presença de sulfetos nos agregados empregados.

Campos *et al.* (2018) também empregaram a técnica de MEV com EDS para validar a ocorrência do ataque interno de sulfatos em uma barragem contaminada. Mais uma vez, a presença de etringita e gipsita é indicada como um fator indicativo da ocorrência do estágio avançado de ataque.

O fato das imagens apresentadas neste estudo evidenciarem a presença de cristais de etringita, aos 168 dias, para as séries de maior contaminação (1,0% e 5,0% de SO_3), indica a ocorrência do ataque para essas séries, nesta idade. Os ensaios apresentados anteriormente (resistência à compressão axial e variação dimensional) evidenciam a diferença entre as séries contaminadas e a série referência após os 360 dias de idade, no entanto, com as imagens obtidas, pôde-se perceber diferenças prévias a esse período. O fato da presença dos cristais de etringita não indicarem influência nos ensaios anteriores é explicado, mais uma vez, pelos espaços disponíveis na microestrutura das pastas, confirmado no ensaio de porosidade.

De forma semelhante a idade anterior, foram obtidos espectros de EDS nos cristais aciculares para confirmar a presença de etringita. Os espectros obtidos para os pontos em destaque em amarelo nas imagens da FIGURA 48 estão apresentados na FIGURA 49. Nota-se a presença dos elementos necessários a formação da etringita, confirmando a possibilidade de existência desse composto pelas reações deletérias do ataque.

Figura 49. Espectros de EDS obtidos para as séries de maior contaminação. A – SO_3 (1,0%) na condição de ciclo; B – SO_3 (5,0%) na condição submersa aerada.



Fonte: Adaptado Capraro (2016).

Aos 360 dias de idade das amostras foi possível fazer uma avaliação da evolução do preenchimento dos poros em função do teor de contaminação empregado. Para essa análise foi necessário trabalhar com a mesma magnificação para todas as séries, 4kx, uma vez que para efeito comparativo os poros deveriam ter dimensões semelhantes. Essa análise foi realizada nas amostras

submetidas a condição de ciclo de molhagem e secagem, uma vez que foi a condição identificada, durante o ensaio, como responsável pela maior presença de cristais aciculares nas séries de maiores contaminações.

Nota-se na FIGURA 50 A, que a série Ref. (0,0%) possuía ainda, aos 360 dias de idade, poros livres em seu interior. O poro, de aproximadamente $40\mu\text{m}$ de diâmetro, não possuía nenhum produto depositado em seu interior. Já a série SO_3 (0,5%), FIGURA 50 B, apresentou, no interior do poro observado, alguns cristais aciculares com formato semelhante aos de etringita. No entanto, apresenta-se em uma quantidade pequena, a qual não justificaria uma colmatação para elevação de resistência em estágios iniciais do ataque.

Para a série SO_3 (1,0%), o poro encontrado foi de aproximadamente $20\mu\text{m}$, como observado na FIGURA 50 C. No entanto, esse apareceu com um preenchimento bem superior, por cristais aciculares e gel depositados, indícios de ocorrência de reações geradoras de etringita na estrutura porosa desta série de ensaio.

O poro analisado para a série SO_3 (5,0%), FIGURA 50 D, foi o que apresentou maior preenchimento por cristais mais bem definidos de etringita. A análise de EDS, apresentada na TABELA 20, confirma a presença dos cristais de etringita, e consequentemente, a maior fragilidade da série de maior contaminação.

Figura 50. Evolução do preenchimento dos poros em função do teor de contaminante empregado, aos 360 dias de idade, na condição de ciclo de molhagem e secagem. A – Série Ref. (0,0%); B – Série SO₃ (0,5%); C– Série SO₃ (1,0%); D – Série SO₃ (5,0%).

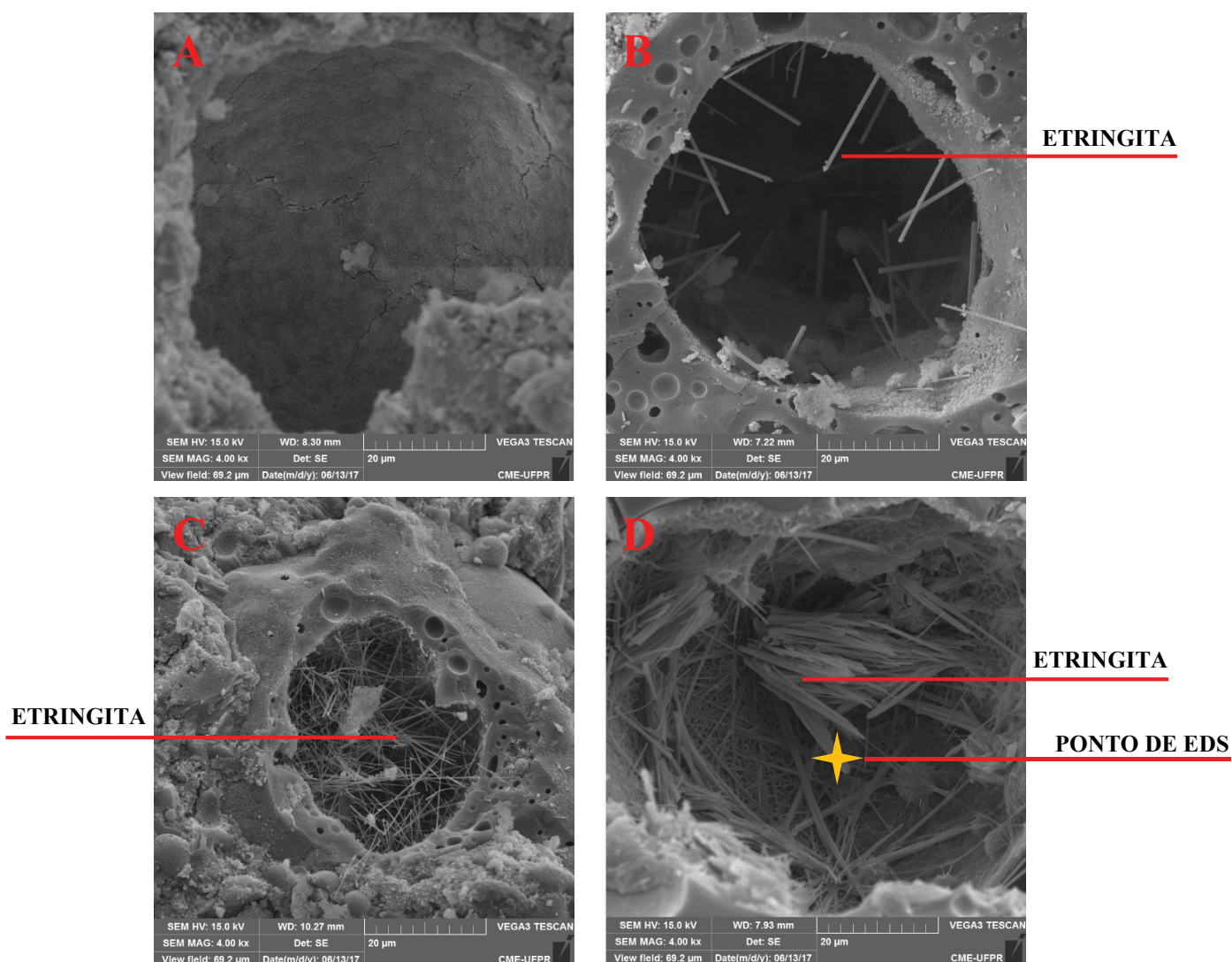


Tabela 20. Análise da proporção dos elementos cálcio, alumínio, enxofre, oxigênio e hidrogênio na etringita para o ponto de EDS da FIGURA 50 D.

Elementos	Percentual teórico dos elementos na etringita	EDS	Normalização EDS (etringita)	Diferença
Ca	19,13%	24,50%	18,24%	6,26%
Al	4,30%	4,10%	4,10%	0,00%
S	7,67%	8,10%	7,31%	0,79%
O	63,74%	61,1%	60,77%	0,32%
H	5,14%	-	-	-

Aos 720 dias de idade dos materiais, foi notório o comprometimento da matriz cimentícia das séries de maiores teores de contaminação (1,0% e 5,0% de SO_3), com a evidência da presença de cristais aciculares e fissuras na matriz. Em menores ampliações, 3kx para a série SO_3 (1,0%) e 2kx para a série SO_3 (5,0%), foram encontrados inúmeros cristais aciculares, como apresentado nas FIGURA 51 e FIGURA 52.

Figura 51. Presença de cristais aciculares e fissuras aos 720 dias de idade da série SO_3 (1,0%) na condição de ciclo de molhagem e secagem.

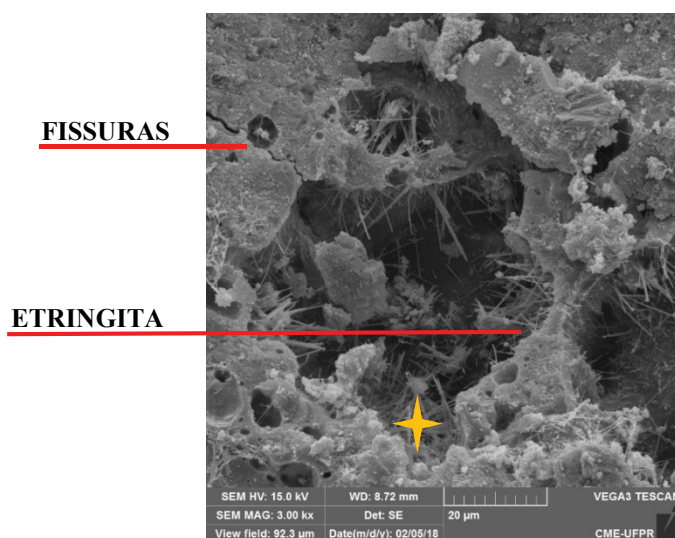
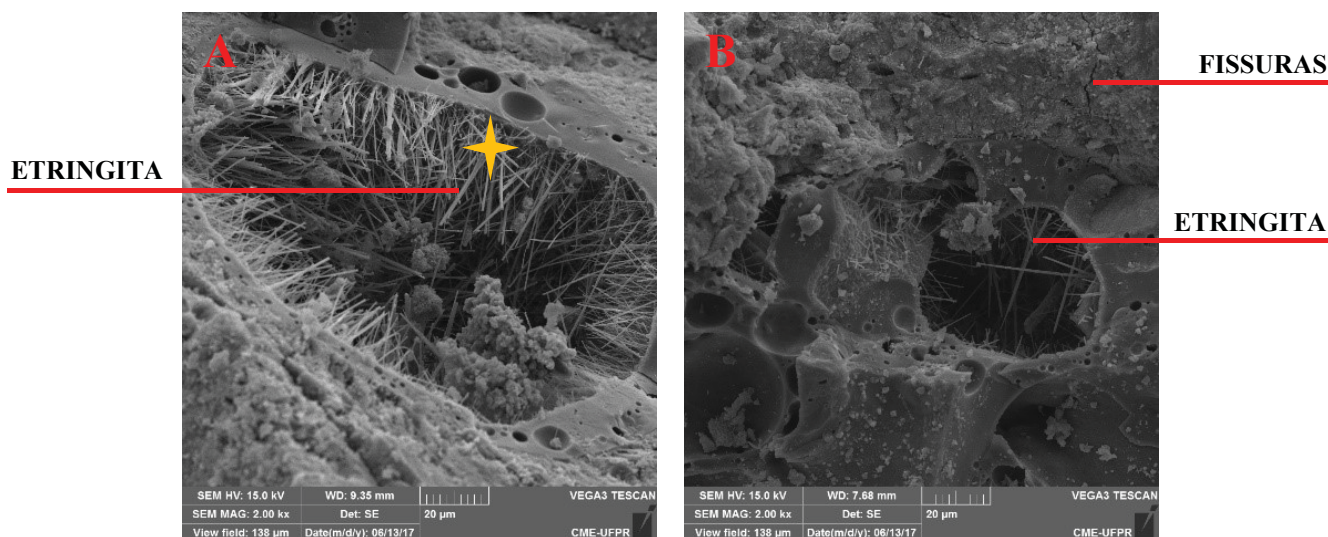


Figura 52. Presença de cristais aciculares e fissuras aos 720 dias de idade da série SO_3 (5,0%). A - na condição de ciclo de molhagem e secagem; B - na condição submersa aerada.

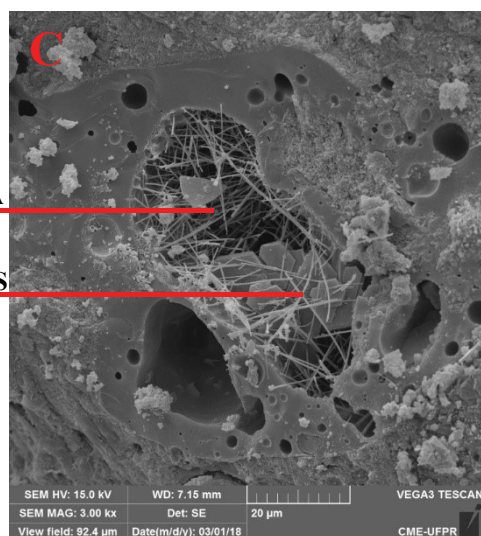
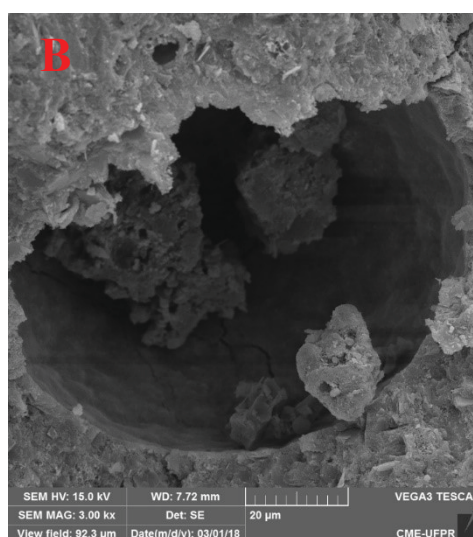
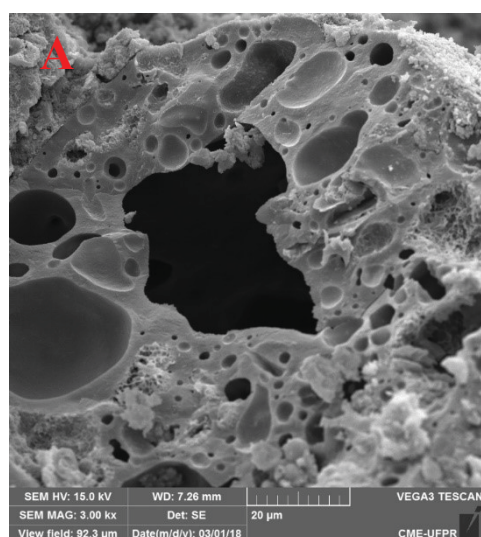


Os espectros de EDS obtidos para os pontos em destaque em amarelo nas FIGURA 51 e FIGURA 52 A, confirmaram a presença de etringita nos poros das pastas de contaminação igual a

1,0% e 5,0% de SO_3 . Na série de 1,0% de SO_3 foram obtidas as porcentagens de: 59,1% de oxigênio; 24,5% de cálcio; 6,1% de enxofre; 4,9% de alumínio; 4,0% de silício; 0,9% de ferro; 0,6% de potássio. Já para a série de 5,0% de SO_3 as porcentagens do ponto foram iguais a: 55,2% de oxigênio; 27,0% de cálcio; 6,9% de enxofre; 5,1% de alumínio; 4,2% de silício; 1,1% de ferro e 0,6% de potássio

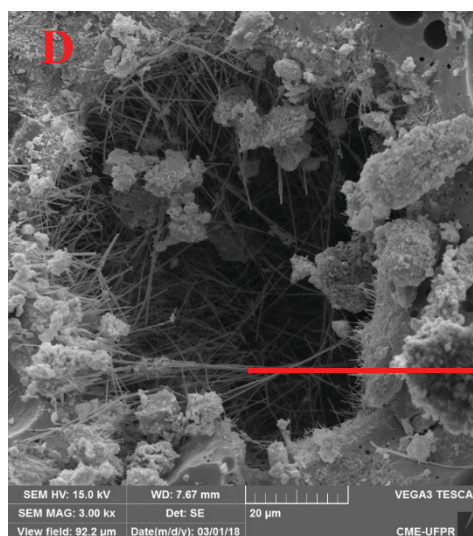
Por fim, a FIGURA 53 apresenta a análise comparativa da evolução do preenchimento dos poros das séries Ref. (0,0%) e SO_3 (5,0%) nas duas condições de exposição adotadas, na última idade (720 dias). A análise comparativa foi realizada para magnificações de 3kx e foi possível notar a presença de cristais aciculares, semelhantes aos de etringita somente na série contaminada.

Figura 53. Evolução do preenchimento dos poros em função do teor de contaminante empregado, aos 720 dias de idade. A – Série Ref. (0,0%) na condição de ciclo; B – Série Ref. (0,0%) na condição submersa; C – Série SO_3 (5,0%) na condição de ciclo; D – Série SO_3 (5,0%) na condição submersa.



ETRINGITA

**PLACAS
HEXAGONAIS**



ETRINGITA

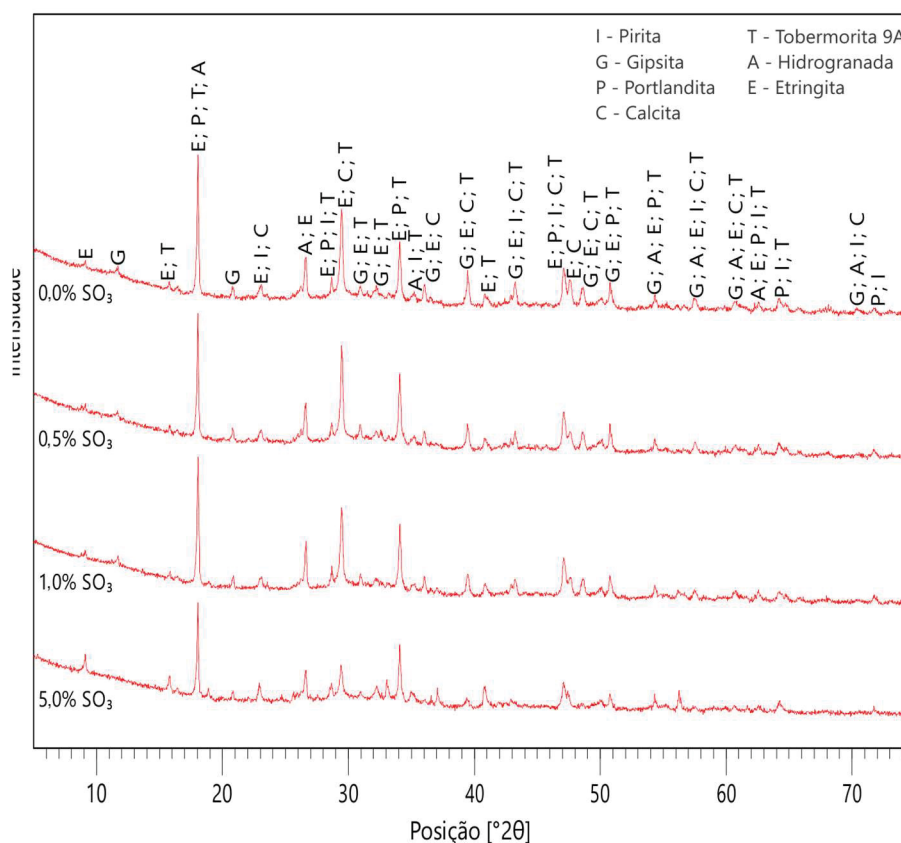
As FIGURAS 53 A e B apresentam a série referência na condição de ciclo e submersa, respectivamente. Os poros, não preenchidos em ambas as imagens, possuem aproximadamente 20µm de diâmetro para o primeiro caso e 60µm para o segundo.

As FIGURAS 53 C e D apresentam a série SO₃ (5,0%) na condição de ciclo e submersa, respectivamente. Os poros, de ambas as imagens, apresentam preenchimento por cristais aciculares, e ainda, na imagem C é possível observar placas hexagonais, semelhantes ao formato da Portlandita.

5.4.4. Difração de Raios-X (DRX)

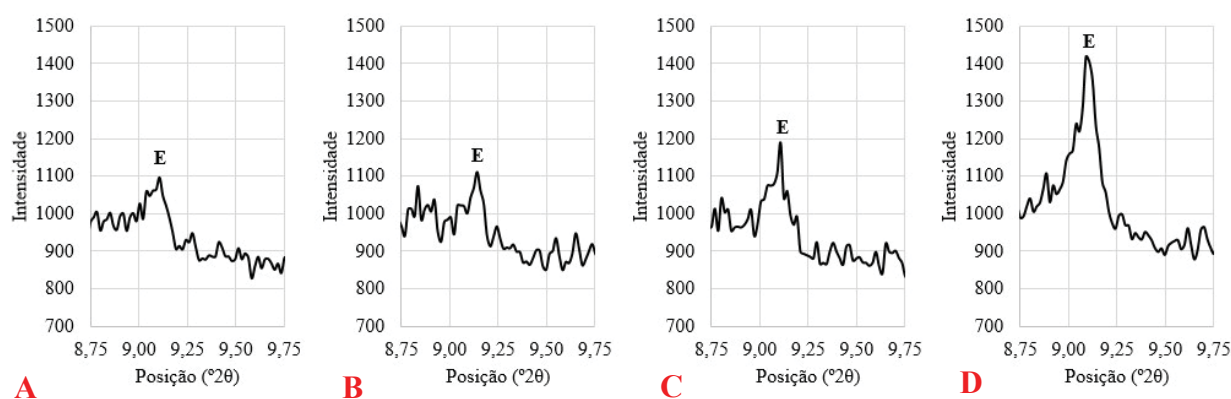
Para os resultados de DRX foi possível observar a identificação das principais fases como Pirita (FeS₂), Gipsita (CaSO₄2H₂O), Portlandita (Ca(OH)₂), Calcita (CaCO₃), Tobermorita 9A, geralmente conhecida como CSH, (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂4H₂O), Hidrogranada, conhecida como aluminato tri-cálcico, (3CaOAl₂O₃6H₂O) e Etringita (Ca₆A₁₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O). As fases do cimento Portland anidro não foram consideradas, uma vez que as amostras analisadas apresentaram alto grau de hidratação. Na FIGURA 54 é possível observar os resultados para os quatro teores de contaminação por SO₃ aos 28 dias.

Figura 54. Difratomogramas obtidos para as quatro séries de pastas estudadas aos 28 dias de idade.



Aos 28 dias, analisando o pico principal da etringita (9,061 (2 θ)) é possível observar o aumento do produto com o aumento da contaminação por SO₃, também evidenciado na FIGURA 55. Concentrações mais altas de SO₃ inibiram a precipitação de gipsita em 11.589 (2 θ) e fase C-S-H em 29.471 (2 θ), identificado como Tobermorita. Das quantificações realizadas, as pastas apresentaram teor de Portlandita variando de 18% a 20% nessa idade inicial, relacionado ao pico principal a 34.101 (2 θ). Pode-se destacar também uma formação considerável de hidrogranada em 17.259 (2 θ) devido ao uso de alta porcentagem de cinza volante (35%).

Figura 55. Análise comparativa do pico principal de etringita (9,061 (2 θ)) de todas as séries estudadas aos 28 dias de idade. A – série referência; B – 0,5% de SO₃; C – 1,0% de SO₃; D – 5,0% de SO₃.



Nas FIGURAS 56 e 57 estão apresentados os dados de difração das pastas com 0,0 de SO₃ ao longo das demais idades estudadas, após o processo de exposição ao ciclo de molhagem e secagem e a submersa aerada, respectivamente. Os mesmos dados quantificados estão apresentados nas FIGURAS 58 e 59.

Figura 56. Difratomogramas obtidos para a série referência, sujeita ao ciclo de molhagem e secagem, ao logo das cinco idades estudadas.

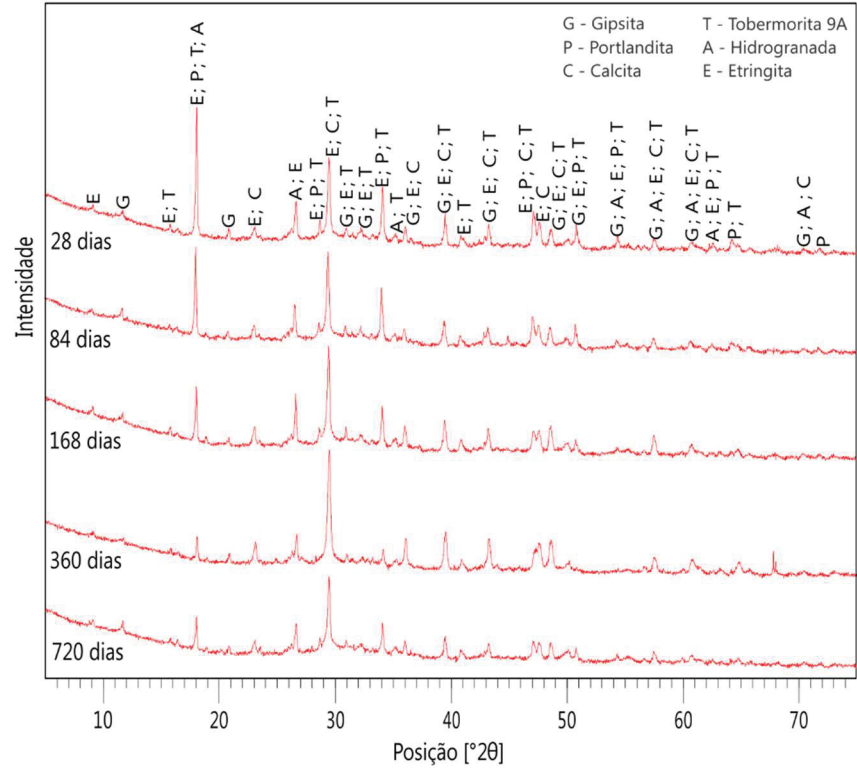


Figura 57. Difratomogramas obtidos para a série referência, sujeita a condição submersa aerada, ao logo das cinco idades estudadas.

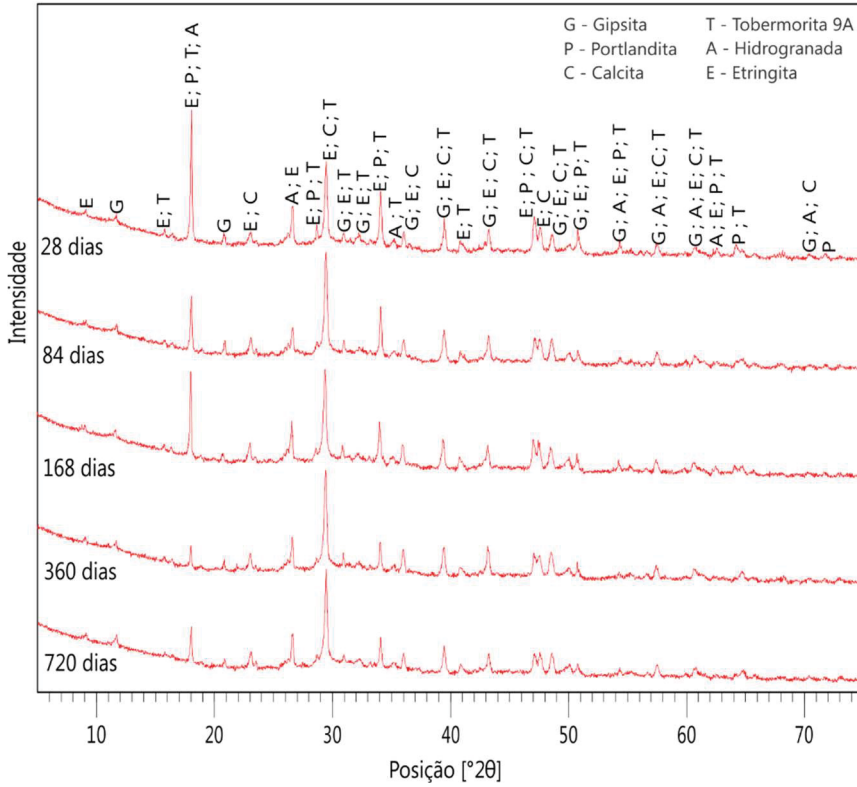


Figura 58. Percentuais obtidos para a série referência, sujeita ao ciclo de molhagem e secagem, ao longo das cinco idades estudadas.

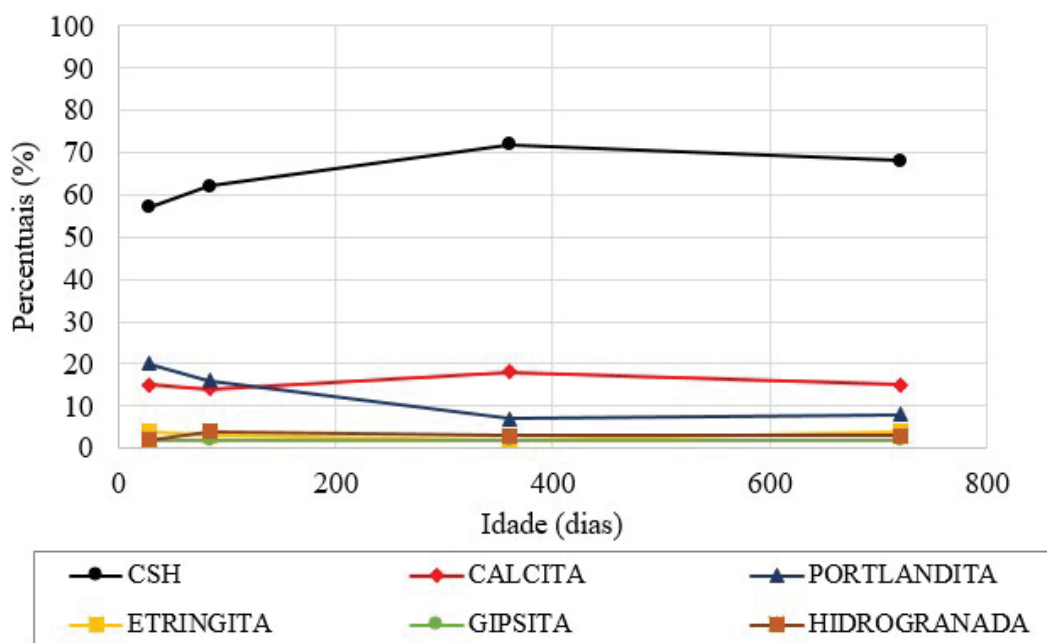
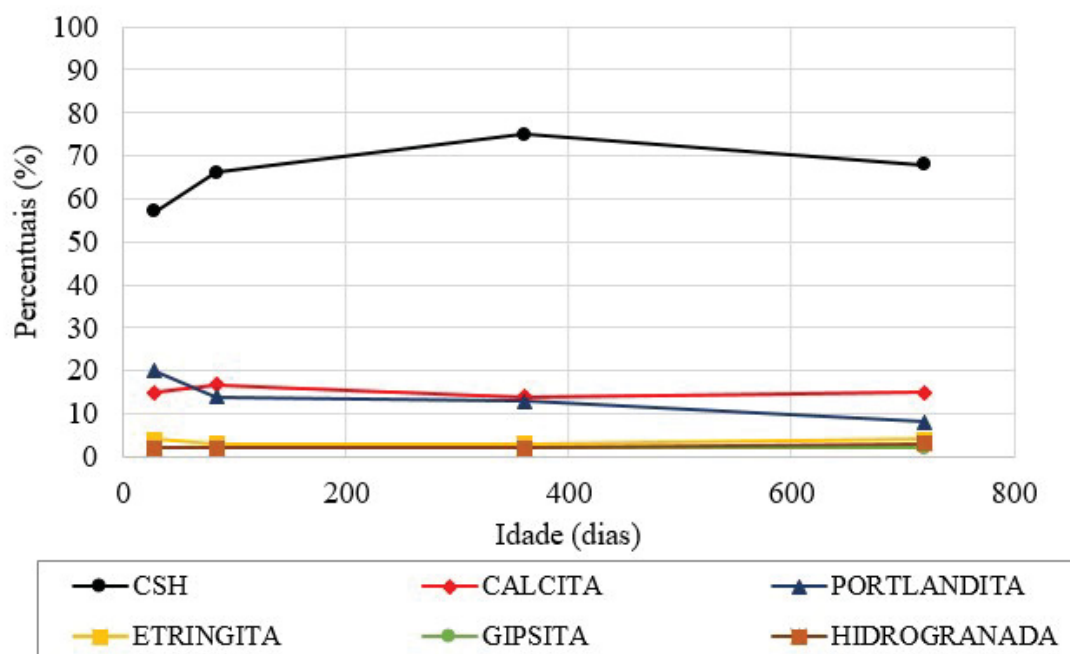


Figura 59. Percentuais obtidos para a série referência, sujeita a condição submersa aerada, ao longo das cinco idades estudadas.



De maneira geral, a partir dos resultados de quantificação dos dados da difração para a pasta de contaminação de 0,0%, observou-se a diminuição de 60% do conteúdo de Portlandita, em ambas as exposições, na idade de 720 dias (comparando a idade de 28 dias com a idade de 720 dias). O

comportamento observado pode ser justificado pelo elevado teor de cinza volante adicionado nas misturas, que, por se tratar de um material com propriedades pozolânicas, tende a consumir portlandita ao longo do tempo (HOPPE FILHO *et al.*, 2017). Não houve diferença entre o processo de exposição para as fases de Etringita e CSH, sendo os percentuais mantidos em torno de 4% e 68%, respectivamente.

Nas FIGURAS 60 e 61 são mostrados os dados de difração das pastas com 5,0 de SO_3 ao longo do tempo, após o processo de exposição do ciclo de molhagem e secagem e a submersa aerada. Os mesmos dados quantificados são mostrados nas FIGURAS 62 e 63.

Figura 60. Difratomogramas obtidos para a série com contaminação de 5,0% de SO_3 , sujeita ao ciclo de molhagem e secagem, ao longo das cinco idades estudadas.

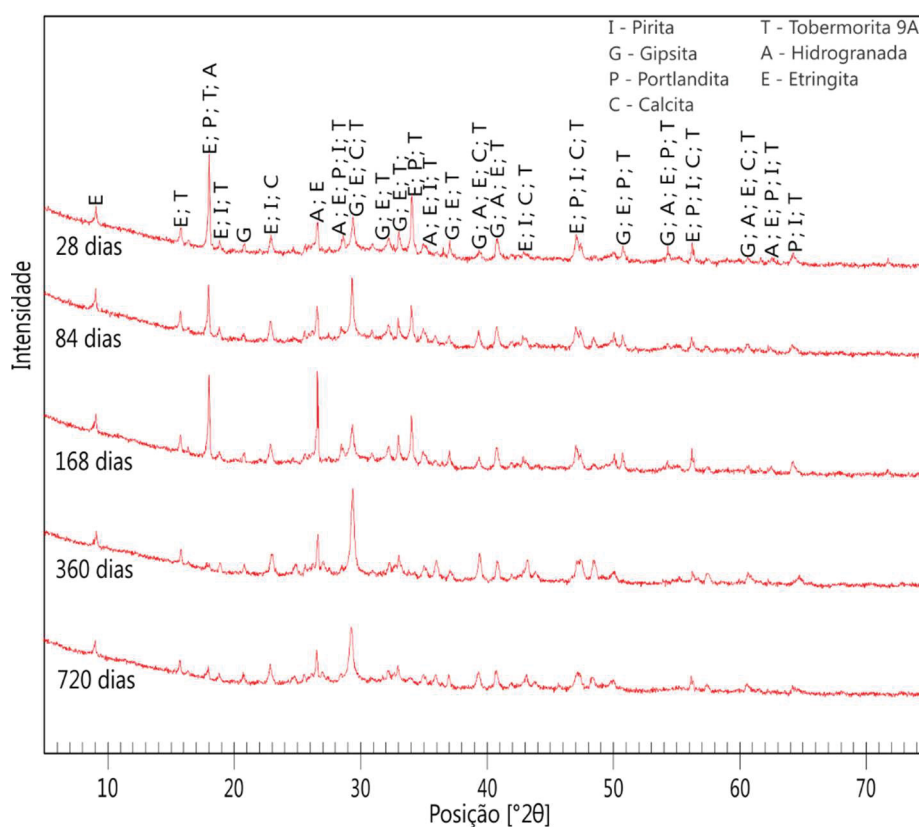


Figura 61. Difrátogramas obtidos para a série com contaminação de 5,0% de SO_3 , sujeita a condição submersa aerada, ao longo das cinco idades estudadas.

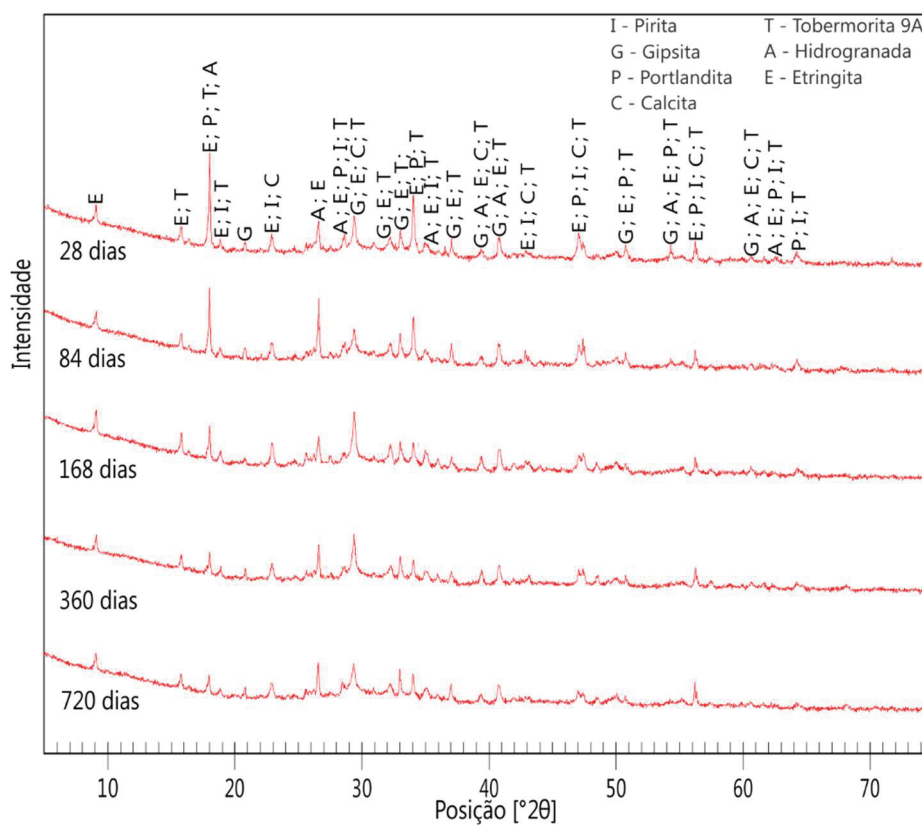


Figura 62. Percentuais obtidos para a série 5,0% de SO_3 , sujeita ao ciclo de molhagem e secagem, ao longo das cinco idades estudadas.

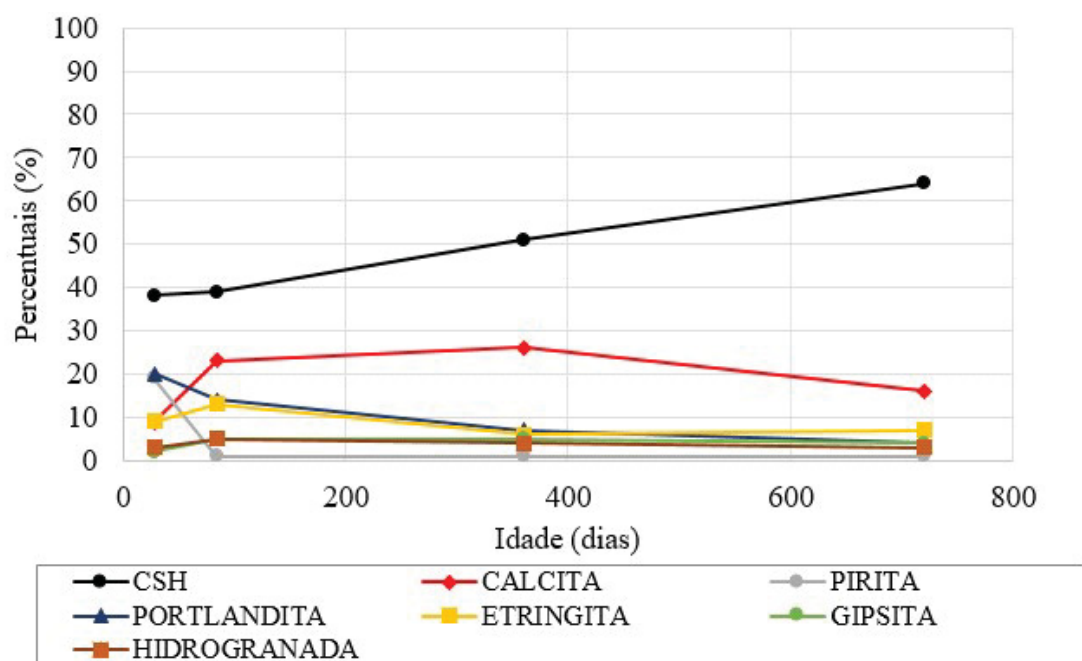
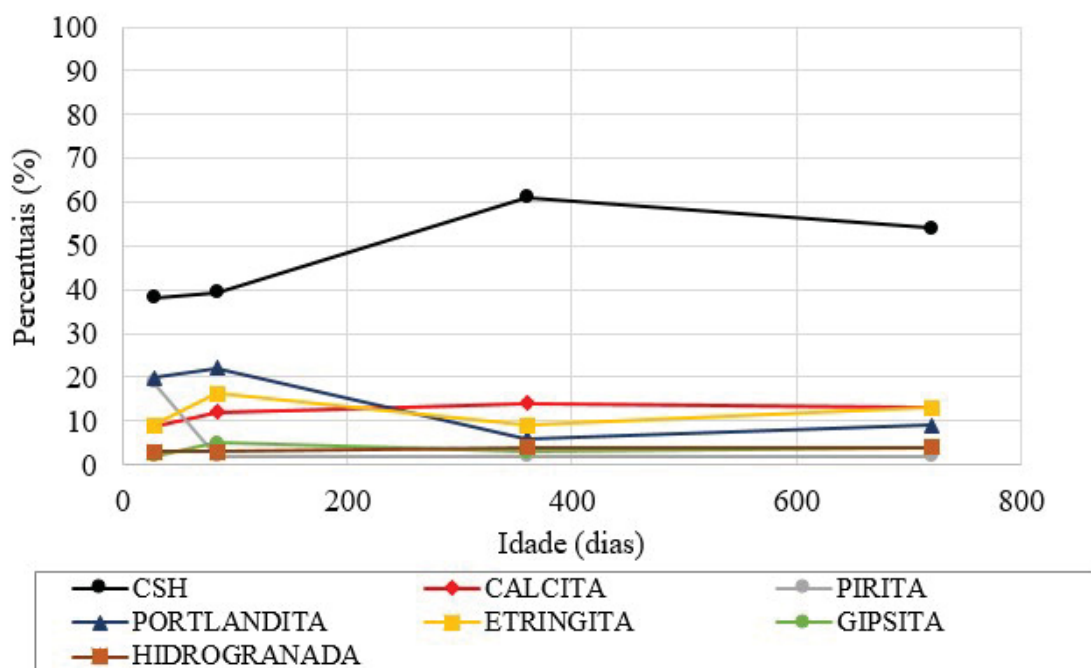


Figura 63. Percentuais obtidos para a série 5,0% de SO_3 , sujeita a condição submersa aerada, ao longo das cinco idades estudadas.



Ao contrário do apresentado na série referência, a série com 5,0% de contaminação teve incremento no teor de C-S-H, sendo o teor aos 28 dias em torno de 39% e aos 720 dias em torno de 60%, em ambas as condições estudadas. Contudo, analisando ambas as séries (Ref. e 5,0% de SO_3) aos 720 dias, notam-se valores um pouco mais altos, cerca de 4%, para a série referência.

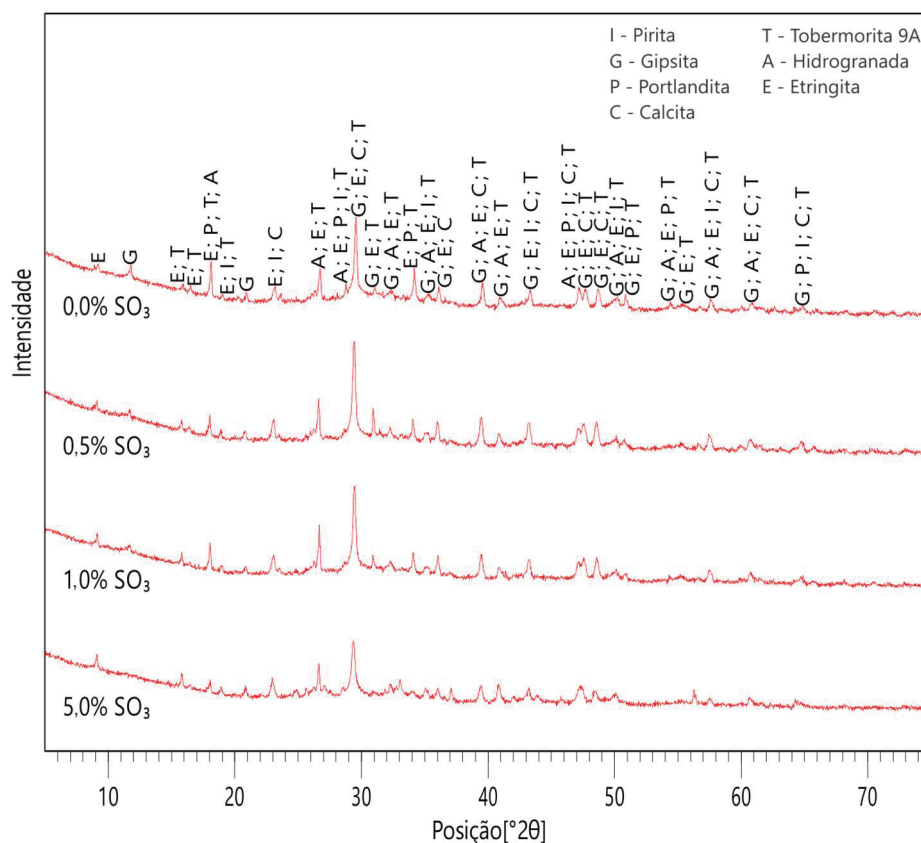
O teor de etringita para a série de maior contaminação, na idade inicial, foi maior se comparado ao teor da série referência (9% *versus* 4%). Na idade final observou-se o mesmo comportamento, tendo a série contaminada o teor de 8% na condição de ciclo e 13% na condição submersa aerada, e a série referência 8% em ambas as condições.

A piritita, aos 28 dias, foi quantificada em 19%, contudo, já aos 84 dias, somente 1% do material foi encontrado, para ambas as condições de exposição, podendo então indicar a reatividade e consequente oxidação do mineral. Contudo, a reatividade de aproximadamente 95% não foi observada no ensaio de oxidação dos agregados deste estudo, Capítulo 3, sendo a reatividade, neste último, igual a 14,2%.

A Portlandita, assim como para a série referência, também apresentou redução em seus percentuais, resultado esperado, haja vista que a utilização da adição foi realizada em todas as séries. A condição de submersa aerada apresentou o mesmo percentual já mencionado para a série referência, de 60% de redução. Já a condição de ciclo se mostrou mais favorável ao ataque, apresentando redução de 80% do teor de portlandita para a série de maior contaminação.

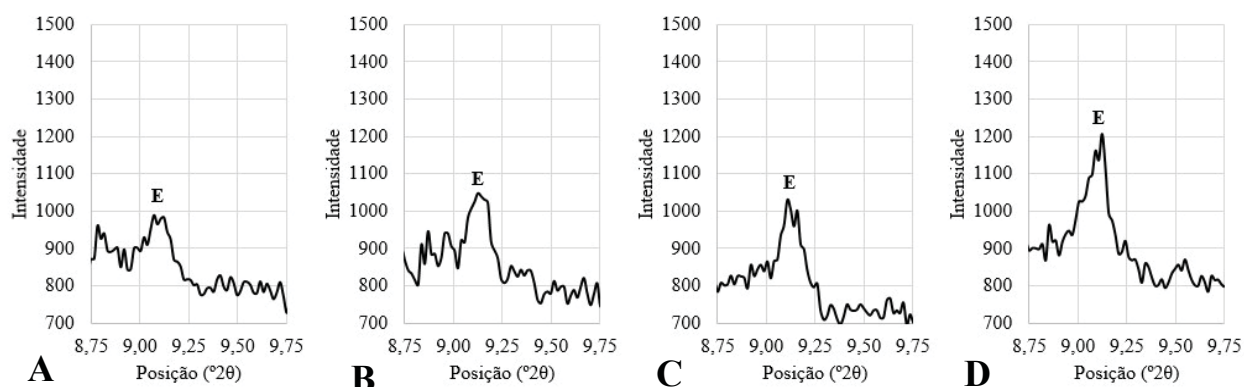
Para a idade de 720 dias ainda foi realizada a análise comparativa entre todas as séries, como apresentado na FIGURA 64 para a condição de ciclo.

Figura 64. Difrátogramas obtidos para as quatro séries de pastas estudadas aos 720 dias de idade, na condição de ciclo de molhagem e secagem.



Analisando de forma isolada o pico principal da etringita ($9,061 (2\theta)$), FIGURA 65, nota-se que houve redução na intensidade do pico se comparada a idade de 28 dias (FIGURA 54) para todas as séries na condição de ciclo. Contudo, a intensidade do pico mostrou-se ainda maior quanto maior a contaminação empregada, confirmando a maior susceptibilidade das séries contaminadas a presença do cristal.

Figura 65. Análise comparativa do pico principal de etringita (9,061 (2θ)) de todas as séries estudadas aos 720 dias de idade na condição de ciclo. A – série referência; B – 0,5% de SO_3 ; C – 1,0% de SO_3 ; D – 5,0% de SO_3 .



A FIGURA 66 apresenta a análise para todas as séries na condição de submersa aerada para a idade de 720 dias. A análise dos picos de etringita (FIGURA 67) também indicou o consumo do composto para todas as séries, se feita a comparação com os 28 dias de idade (FIGURA 55), contudo, as séries de maiores contaminações permaneceram com as maiores intensidades do produto.

Figura 66. Difratogramas obtidos para as quatro séries de pastas estudadas aos 720 dias de idade, na condição submersa aerada.

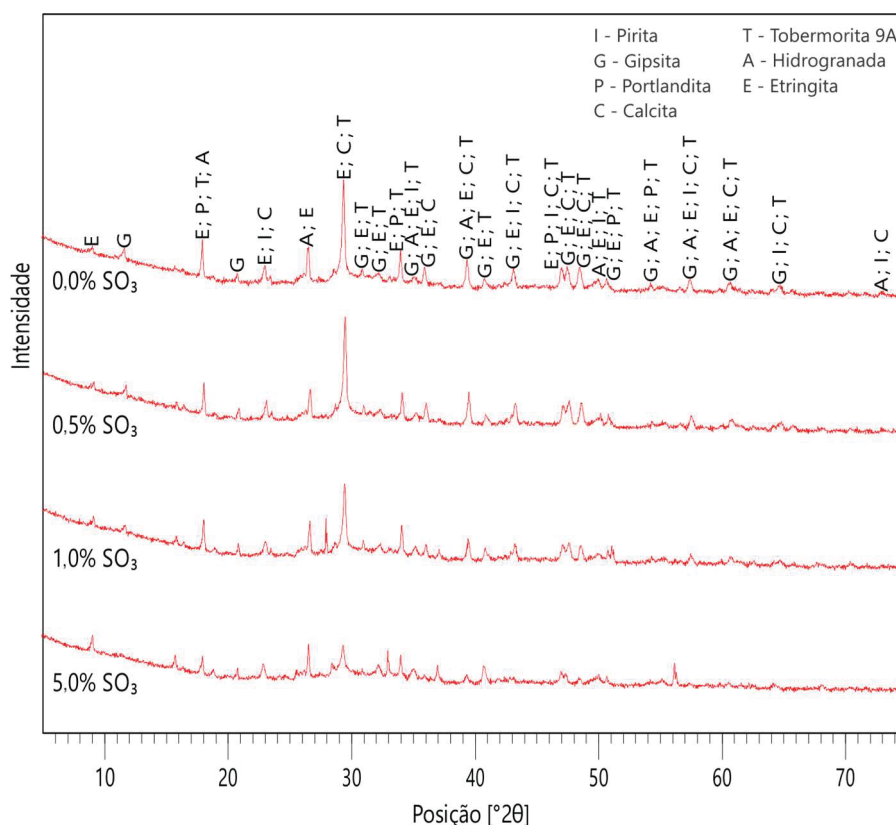
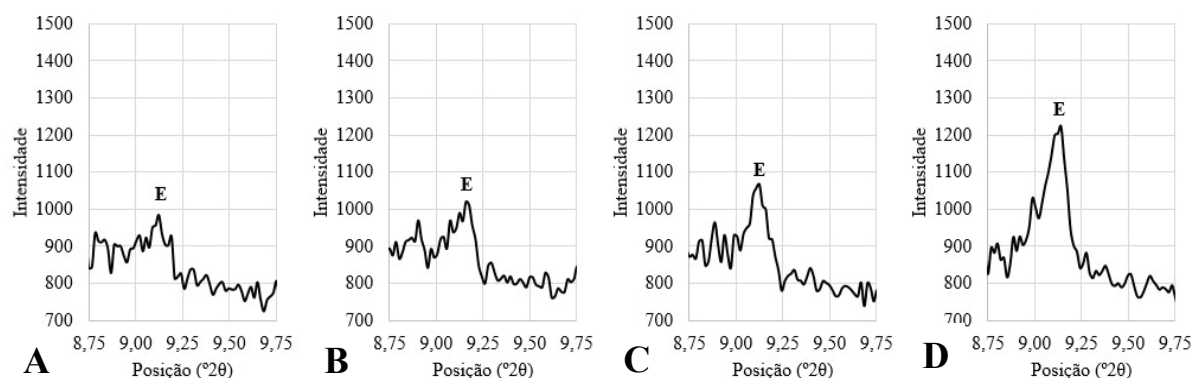
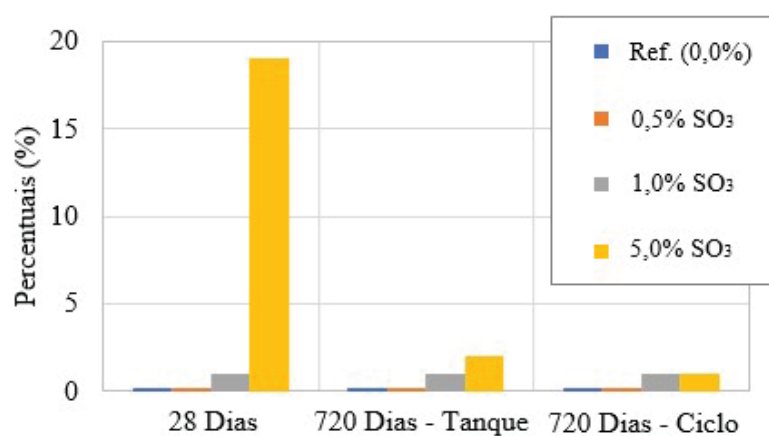


Figura 67. Análise comparativa do pico principal de etringita (9,061 (2 θ)) de todas as séries estudadas aos 720 dias de idade na condição submersa aerada. A – série referência; B – 0,5% de SO₃; C – 1,0% de SO₃; D – 5,0% de SO₃.



Após os 720 dias nas condições de ciclo de molhagem e secagem e a submersa aerada, foi possível observar a maior presença e consequente maior consumo de pirita ocorrido na amostra de contaminação de 5%, tanto na análise de intensidade de pico como na análise quantitativa (FIGURA 68). Para a Portlandita, houve uma redução da média inicial, aos 28 dias, de 20,8% para 5,6%, para todas as séries, com destaque para a exposição ao ciclo que possibilitou o maior consumo.

Figura 68. Percentuais de pirita obtidos para todas as séries nas idades de 28 dias, 720 dias na condição submersa aerada e 720 dias na condição de ciclo de molhagem e secagem.



5.5.CONCLUSÕES

As análises realizadas nesta etapa auxiliam no entendimento da ocorrência do ataque interno de sulfatos, de forma macro e microestrutural. Ainda, destaca-se que muitos dos resultados obtidos nesse item corroboraram os resultados apresentados no capítulo anterior. Dentre as conclusões retiradas desse estudo podem ser listadas:

- Nas idades iniciais das amostras, até os 14 dias de idade, o ensaio de variação dimensional indicou que quanto maior o teor de contaminação empregado, menor foi a retração observada. Este comportamento pode estar ligado as compensações volumétricas derivadas da oxidação inicial da pirita em estágios iniciais;

- A condição de ciclo de molhagem e secagem apresentou, ao final do período estudado, 720 dias, a série SO_3 (5,0%) como de maior expansão (0,18%);

- A análise do teor de contaminação *versus* a deformação observada apresentou altos coeficientes de determinação, possibilitando o uso de equações para análise de deformações críticas conforme a contaminação empregada;

- O ensaio de porosidade indicou, em idades iniciais (até os 360 dias), menores porosidades para as séries mais contaminadas, consequência da colmatção inicial dos poros pelos produtos do ataque. Na idade final observou-se uma alteração no comportamento das séries, sendo a série referência (sem contaminação) a de menor porosidade, em ambas as condições de exposição;

- O ensaio de MEV indicou, aos 28 dias de idade, a presença de etringita primária em todas as séries estudadas, o que era esperado por essa ser um produto natural da hidratação do cimento Portland;

- Dos 168 dias em diante notou-se, no ensaio de MEV, a presença crescente de cristais de etringita, confirmados pelo ensaio de EDS, nas séries de maior contaminação (1,0% e 5,0% de SO_3);

- A análise de evolução dos poros, realizada até os 720 dias das amostras, corrobora aos ensaios de resistência mecânica apresentados nos capítulos anteriores, pois a colmatção inicial pode ter sido a responsável pelos acréscimos de resistência observados;

- A análise de DRX evidenciou a presença da pirita, aos 28 dias para a amostra de maior contaminação (5,0% de SO_3). Contudo, já aos 84 dias observou-se uma grande redução no teor do contaminante (19% para 3%) indicando a rápida oxidação do mineral;

- O teor inicial de etringita, quando feita a comparação da série referência com a de maior contaminação (5,0% de SO_3), foi maior para a série contaminada (9% *versus* 4%). Na última idade analisada, 720 dias, observou-se, por meio da análise de picos, que todas as séries possuíram consumo

de etringita, contudo, as séries de maiores contaminações foram as responsáveis pelos maiores picos de intensidade do composto;

- A condição de ciclo se mostrou mais favorável ao ataque do ponto vista do consumo de Portlandita, haja vista que para a série de maior contaminação o consumo foi de 60% na condição submersa aerada e 80% na condição de ciclo de molhagem e secagem.

6. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM CONCRETOS CONTAMINADOS

6.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE

A resistência à compressão, assim como outras propriedades mecânicas, de compostos cimentícios são parâmetros básicos utilizados para classificação, aferição de qualidade e dimensionamento desses materiais (GRANT e SKALNY, 1986). Por serem características importantes aos materiais, quando esses estão em situação de serviço, servem como instrumento de investigação em processos de degradação e avaliação de vida útil.

Diversos autores da área, como é o caso de Genovés *et al.* (2017), destacam como uma das principais consequências do ataque de sulfatos o decréscimo da resistência à compressão axial. Como já mencionado na revisão bibliográfica, isto ocorre pelo consumo de cristais importantes para a integridade do composto, como é o caso da Portlandita e do C-S-H, e também pelas tensões internas geradas pelos produtos formados pelo ataque, sendo o principal deles a Etringita (OLIVEIRA, CAVALARO e AGUADO, 2013).

Nesta etapa do programa foram avaliados concretos, com diferentes teores de contaminação artificial por enxofre (0,0%; 0,5%; 1,0% e 5,0% de SO_3), até os 720 dias de idade. Os ensaios realizados neste período foram: resistência à compressão axial e ultrassom. Ao longo dos três anos de ensaios os concretos foram submetidos a duas diferentes condições de exposição ambiental, de modo a acelerar o mecanismo degradante.

A utilização de um ensaio não destrutivo, o ultrassom neste caso, pode auxiliar no diagnóstico de estruturas que estejam sendo atacadas internamente, sendo então também este um dos objetivos dessa etapa do estudo, a análise da viabilidade do uso do ensaio de ultrassom para identificação de concretos contaminados.

Na sequência estão descritos os métodos e materiais empregados na pesquisa, e por fim os resultados.

6.2. MÉTODOS

6.2.1. Moldagem de amostras

A análise das propriedades mecânicas de concretos contaminados por sulfetos partiu da moldagem de corpos de prova cilíndricos, (10x20) cm, de acordo com as recomendações da NBR 5738 (2016). As variáveis dependentes analisadas nessa etapa foram: Resistência à compressão axial

e velocidade de propagação de ondas de ultrassom. Todos os traços que compõem o estudo em concreto foram obtidos a partir de um traço base, já apresentado anteriormente (item 4.2.1), sendo que, para cada grupo em que foi realizada a contaminação, houve variação na quantidade de agregado miúdo substituído por material contaminado por enxofre.

Com o intuito de obter concretos com resistência à compressão entre 20 e 30 MPa, aos 28 dias, resistência esta compatível com a utilização em usinas hidrelétricas, foi adotado o traço referência 1:2,7:2,7, com relação água/aglomerante igual a 0,6, em massa.

Os teores de contaminação adotados para esta etapa da pesquisa foram os mesmos citados no item 4.2, ou seja: 0,0% SO₃; 0,5% SO₃; 1,0% SO₃; 5,0% SO₃, equivalentes a: 0,0% FeS₂; 0,38% FeS₂; 0,75% FeS₂; 3,75% FeS₂.

A contaminação das amostras foi realizada sobre o peso total dos agregados do traço base (2,7+2,7=5,4), contudo, a substituição foi realizada em volume, para manutenção do consumo do cimento, sobre o agregado miúdo, a areia. Na TABELA 21 podem ser observados os traços para um m³, em massa, aplicados em cada série. O consumo de cimento e relação água/aglomerante foram fixos, de modo a permitir a análise da diferença das propriedades mecânicas somente pela influência da presença do contaminante.

Pelo fato da relação água/aglomerante ser fixa, a consistência, medida pelo abatimento do tronco de cone, para os diferentes teores de substituição, tende a ser diferente. A fluidez poderia ser ajustada com aditivo, porém foi decidido não introduzir esta variável na composição dos compósitos cimentícios estudados, para não gerar dúvidas posteriores na avaliação dos resultados da pesquisa. Desta forma, a consistência dos concretos foi fixada em 10±2cm, de modo a permitir a moldagem dos corpos de prova.

Tabela 21. Traços, em massa, aplicados em casa série de estudo.

Séries estudadas (q)*	CP V ARI (r)*	Cinza Volante (s)*	Pirita (t)*	% agregado pirita	Areia (u)*	Brita (v)*
0,0% SO ₃	650g	350g	0,00g	0,00%	2700,00g	2700g
0,5% SO ₃	650g	350g	20,29g	0,375%	2689,26g	2700g
1,0% SO ₃	650g	350g	40,64g	0,75%	2678,49g	2700g
5,0% SO ₃	650g	350g	206,14g	3,75%	2590,89g	2700g

* Cálculo da contaminação: $t = 5400 \cdot q \cdot 0,75 / (1 - q \cdot 0,75 + ME(u) / ME(t) \cdot q \cdot 0,75)$

$u = (2700 / ME(u) - t / ME(t)) \cdot ME(u)$

Tem-se, então, como parâmetros fixos dessa etapa: a relação água/aglomerante (0,6), consumo de cimento ($332,7 \text{ kg/m}^3$) e o abatimento ($10 \pm 2 \text{ cm}$). A variável de resposta resistência à compressão axial foi obtida em cinco idades distintas: 28, 56, 168, 360 e 720 dias, já a variável de resposta do ensaio de ultrassom foi obtida também em idades intermediárias às apresentadas anteriormente, uma vez que este ensaio é não destrutivo.

O total de amostras analisadas neste item, apresentado na TABELA 22, é dado em função no número de CP'S adotados para análise estatística (cinco), idades estudadas do ensaio destrutivo (cinco) e condições de exposições adotadas (duas), estas últimas sendo apresentadas no próximo item.

Tabela 22. Números de amostras de concreto para os ensaios de resistência à compressão axial e velocidade de ultrassom.

Séries estudadas	Número de idades sob uma condição de exposição (28 dias)	Número de idades sob duas condições de exposição (84, 168, 360 e 720 dias)	Número de CP'S para análise estatística	Total de CP'S cilíndricos (10x20) cm
Ref. (0,0%)	1	4x2	5	45
SO ₃ (0,5%)	1	4x2	5	45
SO ₃ (1,0%)	1	4x2	5	45
SO ₃ (5,0%)	1	4x2	5	45
TOTAL GERAL:				180

As amostras, dois dias após a moldagem, foram desformadas, retificadas e submetidas a cura submersa, até o 28º dia de idade, com água saturada com cal. Este procedimento foi adotado para que o grau de hidratação do material já estivesse em uma fase avançada para então partir-se, após os 28 dias, para as condições aceleradas ao ataque.

6.2.2. Condições de exposição

As condições de exposição adotadas nesta etapa do estudo foram as mesmas aplicadas no estudo de propriedades mecânicas de pastas cimentícias (item 4.2.2), ciclo semanal de molhagem e secagem e submersa aerada.

6.2.3. Ensaio de velocidade de propagação de ondas de ultrassom de corpos de prova cilíndricos de concreto

O primeiro ensaio a ser realizado nos corpos de prova cilíndricos foi o de velocidade de propagação de ondas de ultrassom, por este ser não destrutivo e permitir que o ensaio de resistência à compressão axial fosse feito na sequência.

A avaliação da velocidade ultrassônica nos corpos de prova cilíndricos foi realizada por meio do equipamento Ultrasonic Pulse Velocity – Pundit Lab, do fabricante Proceq. O transdutor empregado para a realização do ensaio foi o de 54 kHz, com 50mm de diâmetro, recomendável, segundo o fabricante, para análise de concretos com dimensão lateral mínima de 69 mm.

O ensaio foi realizado nas idades pré-determinadas anteriormente (28, 84, 168, 360 e 720 dias) e em mais outras cinco (56, 112, 140, 210, 540 dias), por tratar-se de um ensaio não destrutivo e permitir a análise da evolução do parâmetro ao longo do tempo. O ensaio foi executado atendendo as recomendações da NBR 8802 (2013). Assim como exposto no estudo das pastas, a norma citada foi substituída por uma nova versão no ano de 2019 (NBR 8802, 2019), contudo, como os ensaios começaram a ser realizados no ano de 2014 a base adotada foi a norma de 2013.

Os cinco corpos de prova, respectivos a cada idade e exposição, foram ensaiados na condição saturada superfície seca para padronização desse parâmetro. Após retirados do tanque de imersão os corpos de prova eram secados com um pano, para secagem da superfície, e submetidos ao ensaio. Para melhor acoplamento do transdutor utilizado, e seguindo recomendações do fabricante, foi aplicado um gel no momento da leitura para melhorar o contato do transdutor na face de medição do corpo de prova.

Os dados de velocidade de propagação de ondas de ultrassom foram comparados à classificação proposta por Whitehurst (1996), TABELA 23, na qual a qualidade do concreto é analisada em função da velocidade de propagação de ondas de ultrassom no interior do material. Nota-se que quanto maior a velocidade obtida, melhor é a qualidade do concreto, uma vez que o pulso tende a possuir uma velocidade maior em meios mais densos e coesos.

Tabela 23. Classificação da qualidade do concreto baseada na velocidade de pulsos de ultrassom.

Velocidade de pulso de ultrassom (m/s)	Qualidade do concreto
> 4500	Excelente
3500-4500	Bom
3000-3500	Regular
2000-3000	Ruim
< 2000	Muito ruim

Fonte: Whitehurst (1996).

Os resultados obtidos com o ensaio ultrassom foram tratados estatisticamente por meio do teste de Tukey, com 95% de confiança.

Além disso, foram consideradas válidas as leituras obtidas quando os valores individuais não diferiram da média em mais de 10%. A média, para este ensaio, foi dada por 25 valores, sendo realizadas 5 leituras em cada corpo de prova, para cada uma das exposições.

6.2.4. Ensaio resistência à compressão axial de corpos de prova cilíndricos de concreto

Posteriormente ao ensaio de velocidade de propagação de ondas de ultrassom foi realizado o ensaio de resistência à compressão axial nos corpos de prova cilíndricos, nas idades de 28, 84, 168, 360 e 720 dias. As idades foram pré-determinadas de forma que as amostras submetidas a ciclagem estivessem sempre na semana de molhagem, garantindo então a mesma condição de saturação para a ruptura.

O ensaio ocorreu em conformidade à NBR 5739 (2018), FIGURA 69, em uma prensa alemã VEB WERKSTOFFPROFASCHINEN LEIPZIG (VWM), com capacidade de carga igual 100 tf e velocidade de carregamento de $(0,45 \pm 0,15)$ MPa/s.

Figura 69. Ensaio de Resistência à compressão axial de concretos contaminados por sulfetos.



Fonte: O autor (2019).

Para que a planicidade entre as faces fosse garantida, e assim houvesse garantia da aplicação de carga distribuída igualmente no corpo de prova, as amostras foram ensaiadas retificadas.

Os resultados obtidos com o ensaio de resistência à compressão axial foram tratados estatisticamente por meio do teste de Tukey, com 95% de confiança.

Além disso, foram consideradas válidas as leituras obtidas quando os valores individuais não diferiram da média em mais de 10%. A média, para este ensaio, foi obtida a partir de 5 valores, cinco rupturas para cada série, para cada uma das exposições.

6.3.CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

6.3.1. Cimento CP V ARI

O cimento CP V ARI, utilizado de forma combinada a adição pozolânica, foi o mesmo apresentado e caracterizado no item 4.3.1.

6.3.2. Cinza volante

A adição pozolânica, utilizada de forma combinada ao CP V ARI, foi a mesma apresentada e caracterizada no item 4.3.2.

6.3.3. Agregado miúdo

O agregado miúdo empregado foi uma areia natural proveniente da região de São Luiz do Purunã, com a caracterização já apresentada no item 3.3.1, no estudo da oxidação dos agregados contaminados.

6.3.4. Material Contaminado empregado em substituição ao agregado miúdo - Pirita

O material contaminado, utilizado como substituição do agregado miúdo, foi a pirita, sendo a caracterização a mesma apresentada no item 3.3.2, no estudo da oxidação dos agregados contaminados.

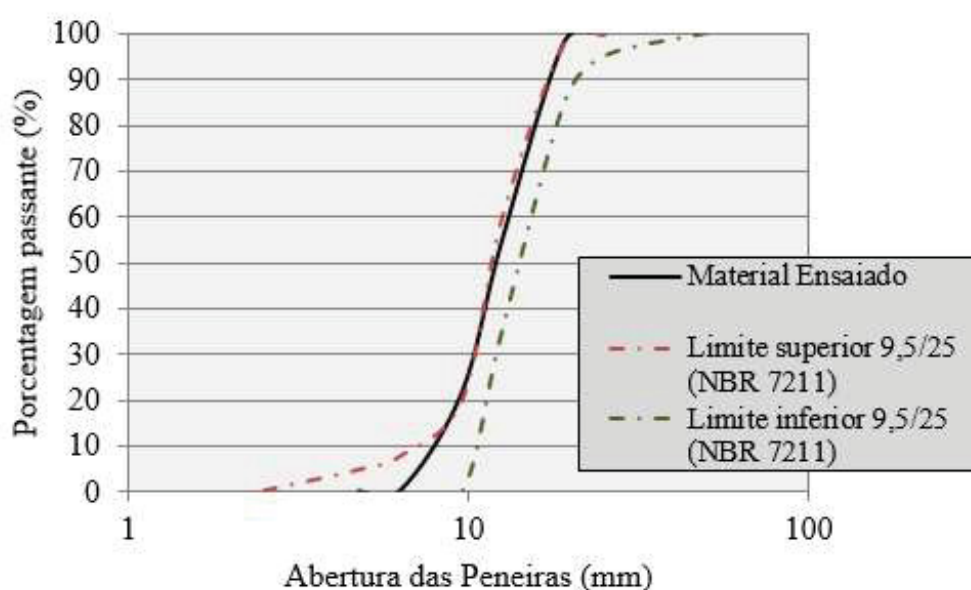
6.3.5. Agregado graúdo

O agregado graúdo utilizado para execução dos concretos foi uma brita 01 proveniente da região de Curitiba, Paraná. O material é um basalto com diques de diabásio e suas características físicas são apresentadas nas TABELA 24 e FIGURA 70.

Tabela 24. Caracterização agregado graúdo.

Propriedade	Valor obtido no ensaio	Norma técnica
Massa Específica	2,72 g/cm ³	NBR NM 53 (2009)
Massa Unitária	1,625 g/cm ³	NBR NM 45 (2006)
Absorção	0,98%	NBR NM 53 (2009)
Dimensão Máxima característica	19,10 mm	NBR NM 248 (2003)
Módulo de finura	6,80	NBR NM 248 (2003)

Figura 70. Curva granulométrica do agregado graúdo e limites superior e inferior, conforme NBR 7211 (2009).



Fonte: O autor (2019).

6.4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na FIGURA 71 estão apresentados os resultados médios da resistência à compressão axial, em função do teor de contaminação por SO₃ e das idades de envelhecimento (28, 84, 168, 360 e 720 dias), na condição de exposição de molhagem e secagem.

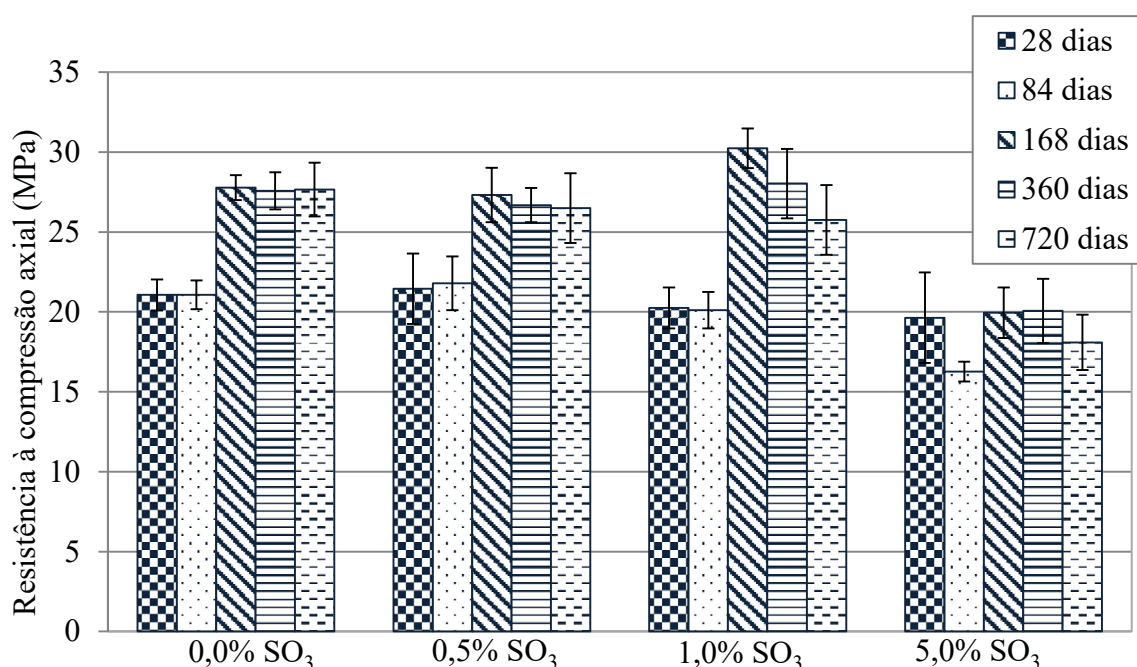
Na primeira idade avaliada, aos 28 dias, foi notada equivalência estatística entre todas as séries estudadas, não sendo notada nenhuma diferença comportamental nesse parâmetro avaliado. A partir dos 84 dias de idade a série de maior contaminação, 5,0% SO₃, começou a apresentar diferenças significativas com as demais séries, indicando prejuízo na propriedade por conta do alto teor de

contaminação. A diferença mais significativa foi encontrada aos 720 dias, entre as séries Ref. (0,0%) e 5,0% de SO_3 , sendo essa última inferior em aproximadamente 35% da primeira.

As séries com menores contaminações, SO_3 (0,5%) e SO_3 (1,0%), puderam ser consideradas equivalentes estatisticamente com a série Ref. (0,0%) em todas as idades, com exceção a idade de 168 dias, em que a série SO_3 (1,0%) pode ser considerada a de maior resistência. Isso foi notado e apresentado por outros autores em seus trabalhos, como é o caso de Pereira (2015) e Oliveira (2013). Os autores explicam que em idades iniciais, no caso de ambos até aproximadamente os 100 dias de idade, as séries contaminadas com pequenos percentuais podem apresentar aumento de resistência pela colmatação dos poros pelos produtos gerados no ataque. Esse aumento ocorre até a completa ocupação dos poros e o início do surgimento de fissuras, quando há o decréscimo de resistência.

Analisando a evolução da resistência ao longo do tempo, para uma mesma série, nota-se que houve ganho de resistência de 84 para 168 dias, significativo estatisticamente, para todas as séries estudadas. Esse comportamento pode ser explicado pela utilização de cimento pozolânico, que tende a retardar as reações e consequentemente o aumento da resistência mecânica (HOPPE FILHO *et al.*, 2017).

Figura 71. Resistência à compressão axial dos corpos de prova cilíndricos de concreto submetidos à condição de ciclo de molhagem e secagem.

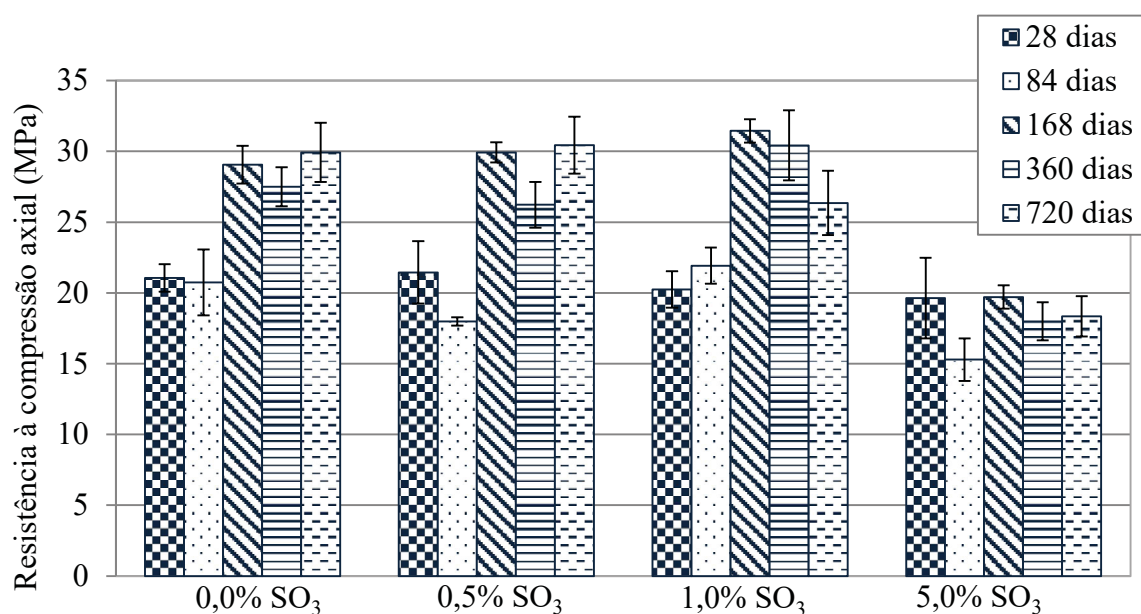


Assim como na condição de ciclo de molhagem e secagem, a condição de exposição submersa aerada indicou equivalência estatística entre todas as séries aos 28 dias, não sendo possível apontar prejuízos nas séries contaminadas. Contudo, ao contrário da exposição anterior, em que a série de 1,0% de SO_3 pode ser considerada a mais resistente na idade de 168 dias, essa condição mostrou equivalência estatística entre as séries 0,0% SO_3 , 0,5% SO_3 e 1,0% SO_3 em todas as idades estudadas. Este resultado corrobora com os valores sugeridos pelas duas normatizações avaliadas neste estudo, NF P18-540 (1997), que permite o uso 1% de SO_3 , e o ACI 201 (1991), que permite 0,5% de SO_3 , visto que até a idade estudada os teores não apresentaram prejuízos de resistência à compressão quando comparados à série referência.

Por outro lado, a série de 5,0% de SO_3 começou a apresentar diferença estatística, e portanto, já é considerada a de menor resistência, a partir da idade de 84 dias. A redução de resistência da série de maior contaminação foi crescente ao longo do tempo, como pode ser observado na FIGURA 72, sendo a maior diferença igual a 40%, aos 720 dias, da série referência para a de maior contaminação.

O mesmo ganho de resistência foi identificado para todas as séries estudadas, entre as idades de 84 e 168 dias.

Figura 72. Resistência à compressão axial dos corpos de prova cilíndricos de concreto submetidos à condição submersa.



Analisando comparativamente as condições de exposição adotadas notou-se variação comportamental entre as séries, não podendo uma condição ser apontada como a pior para todas elas.

No caso da série referência, Ref. (0,0%), não foi encontrada diferença significativa, em nenhuma das idades, entre as duas condições de exposição.

Por outro lado, para a série SO₃ (0,5%) foi notada diferença estatística somente na idade de 84 dias, sendo a condição submersa aerada a responsável pela menor resistência mecânica. Nas idades superiores (168, 360 e 720 dias), apesar da condição de ciclo apontar menores valores absolutos para resistência, não foi possível identificar diferenças significativas, pelo desvio padrão elevado dos resultados (CV na ordem dos 10%).

Analisando os valores das séries SO₃ (1,0%) e SO₃ (5,0%) notou-se comportamento semelhante em ambas as condições de exposição, não sendo possível apontar uma condição crítica para os grupos.

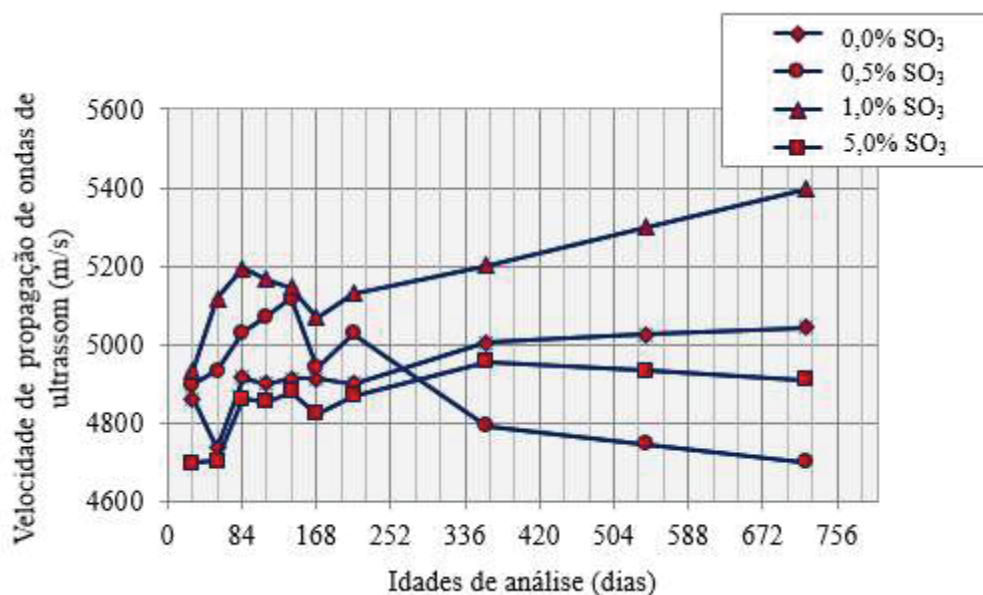
No ensaio de propagação de ondas de ultrassom, no caso da exposição de ciclo, como pode ser observado na FIGURA 73, a série de 1,0% de SO₃ apresentou os maiores resultados ao longo de todo estudo, sendo isto mantido na idade de 720 dias. As únicas idades em que a série de 1,0% de SO₃ não foi considerada maior que as demais foi aos 7 dias, idade em que todas as séries, nessa condição, foram consideradas equivalentes estatisticamente, e aos 140 dias, em que ela foi considerada estatisticamente equivalente à série SO₃ (0,5%).

O fato da série de 1,0% de contaminação apresentar os maiores valores para a velocidade de propagação de ondas de ultrassom pode indicar a densificação da matriz, gerada pela colmatção dos poros pelos produtos oriundos das reações deletérias, indício este já observado e relatado por Biczók (1972), Ouyang, Chen e Jiang (2014) e nos resultados desse estudo nos ensaios de porosidade e MEV de pastas contaminadas.

De forma comparativa, o ensaio de resistência mecânica à compressão axial, na mesma condição de exposição, também apontou a série SO₃ (1,0%) como a de maior resistência, no entanto somente na idade de 168 dias. Por outro lado, a série de maior contaminação (5,0% SO₃) possivelmente tenha superado a densificação e já tenha em seu interior fissuras causadas pelo ataque, uma vez que o resultado observado foi menor que o da série de 1,0% de contaminação.

A variabilidade do ensaio, nas idades iniciais, acréscimos e decréscimos para a mesma série, pode ser justificada pelas reações iniciais das amostras, retardadas pelo uso de cimento pozolânico CP IV (KIM *et al.*, 2013), e também pela condição de exposição adotada, ciclo de molhagem e secagem, que acaba favorecendo o surgimento de fissuras nas amostras.

Figura 73. Análise da evolução da velocidade de propagação de ondas de ultrassom entre as séries estudadas na condição de ciclo de molhagem e secagem.

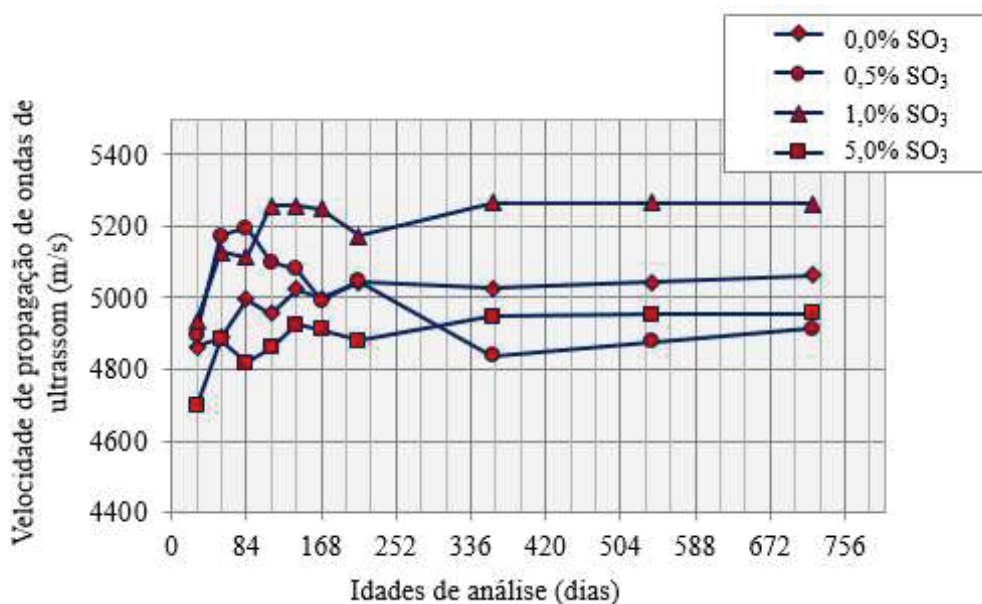


Analisando os dados aos 720 dias notou-se diferença estatística entre todas as séries, sendo: SO₃ (1,0%) > Ref. (0,0%) > SO₃ (5,0%) > SO₃ (0,5%). Contudo, comparando os valores finais aos dados de Whitehurst (1996), tem-se todas as séries classificadas como excelentes.

Na condição submersa aerada, FIGURA 74, assim como na condição de ciclo, a série de SO₃ (1,0%), foi a que apresentou os maiores valores em praticamente todas as idades, sendo indicada diferença estatística com as demais séries a partir dos 112 dias de idade.

Na idade final de ensaio, aos 720 dias de idade, as séries SO₃ (0,5%) e SO₃ (5,0%) puderam ser consideradas equivalentes, sendo elas responsáveis pelo menor valor. A série Ref. (0,0%), como na condição anterior, continuou compreendida entre a série SO₃ (5,0%) e SO₃ (1,0%), sendo esta última de maior velocidade de propagação.

Figura 74. Análise da evolução da velocidade de propagação de ondas de ultrassom entre as séries estudadas na condição submersa aerada.



Novamente, se realizada a comparação com os valores propostos por Whitehurst (1996), tem-se todos os concretos classificados como qualidade excelente, não sendo então as séries diferenciadas pela ocorrência do ataque.

Analisando as condições de exposição notou-se equivalência estatística, entre a condição de ciclo e a condição submersa, aos 720 dias de idade, somente para a série Ref. (0,0%), todas as outras séries, contaminadas, apresentaram diferença estatística entre as condições. A condição de ciclo foi a que apresentou menor valor e, portanto, mais prejudicial, para as séries SO₃ (0,5%) e SO₃ (5,0%). Já para a série SO₃ (1,0%) a menor velocidade, aos 720 dias, ocorreu na condição aerada.

6.5.CONCLUSÕES

Os ensaios realizados nesta etapa podem auxiliar no entendimento das propriedades mecânicas de concretos contaminados e também possibilitam avaliar técnicas capazes de diagnosticar estruturas que estejam sendo atacadas internamente por sulfatos. Dentre as conclusões retiradas desse estudo podem ser listadas:

- O ensaio de resistência à compressão axial apresentou redução para série de maior contaminação (5,0% de SO_3). As séries intermediárias (0,5% SO_3 e 1,0% SO_3), no período deste estudo, não apresentaram resistência à compressão inferior quando comparadas à série referência. Este resultado corrobora com as recomendações normativas, as quais permitem a utilização de até 0,5% (ACI) e 1,0% (AFNOR) de SO_3 com relação à massa total de agregados;

- O ensaio de ultrassom foi sensível para diferenciar as contaminações empregadas nas quatro séries de estudo e indicou, ao final dos 720 dias, a série SO_3 (1,0%) como a de maior velocidade de propagação;

- O maior valor de velocidade de propagação para a série contaminada em 1,0% pode ser interpretado como o início de ocorrência do ataque e consequente preenchimento de poros, aumentando assim a compacidade do composto;

- O menor valor de velocidade de propagação para a série contaminada em 5,0% pode ser interpretado como um estágio mais avançado do ataque, em que já iniciou-se o processo de fissuração do material;

- Conclui-se, ainda, que, a fim de melhorar a investigação da eficácia do ensaio de ultrassom na avaliação da degradação dos materiais, utilizando-se as mesmas técnicas adotadas neste estudo, há necessidade de estudá-los para idades maiores.

7. ESTUDO DA CORROSÃO EM CONCRETOS CONTAMINADOS

7.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE

De acordo com Medeiros (2008), os estudos que envolvem a corrosão de armaduras ainda não estão totalmente padronizados no mundo, de modo que, são muitas as metodologias e dimensões dos corpos de prova empregados. Apesar da afirmação de Medeiros (2008) ter sido realizada há aproximadamente dez anos, pode-se considerar que ela ainda é válida, uma vez que ainda existe carência de normalização de ensaios na área de corrosão de armaduras. No Brasil, por exemplo, ainda não existe um ensaio padronizado e regulamentado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas sobre este tema.

Como apresentado neste trabalho, não existe, atualmente, nenhuma pesquisa de grande impacto que tenha buscado avaliar o ataque interno de sulfatos de forma combinada a corrosão de armaduras. A grande maioria dos estudos próximos ao assunto analisam o ataque externo de sulfatos pela exposição de concretos à soluções agressivas.

O trabalho que mais se assemelha ao que esta pesquisa procurou avaliar, Elmoaty (2018), monitorou concretos com agregados contaminados por soluções agressivas, no entanto foi realizado o acompanhamento da corrosão sob os parâmetros de carbonatação e íons cloreto (profundidade carbonatada e difusão de íons cloreto), não com medidas eletroquímicas como propõem este estudo.

Como já mencionado anteriormente, uma das consequências do ataque interno de sulfatos pode ser o consumo da Portlandita, para formação dos produtos deletérios do ataque (HUTCHEON, 1998). O consumo do hidróxido de cálcio, por sua vez, tem por consequência a redução do pH da matriz cimentícia, deixando o material mais susceptível a corrosão, pela instabilidade da película passivadora sobre pH baixos.

Levando em consideração o exposto, esta etapa da pesquisa teve por objetivo avaliar o comportamento de amostras de concretos armadas e contaminadas por sulfetos, em diferentes níveis (0,0%; 0,5%; 1,0% e 5,0% de SO_3), por meio de técnicas eletroquímicas de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistividade elétrica do concreto.

7.2. MÉTODOS

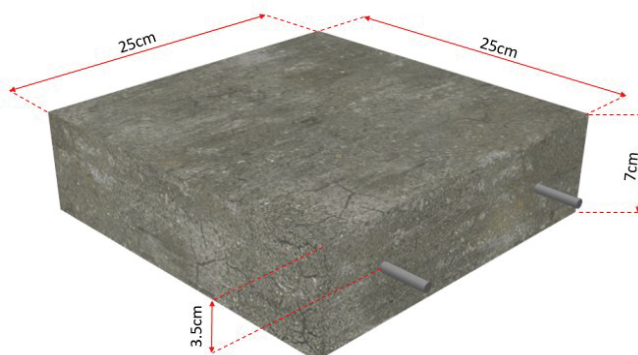
7.2.1. Moldagem das amostras

A análise da corrosão de armaduras em concretos contaminados por sulfetos partiu da moldagem de corpos de prova prismáticos (25x25x7) cm, moldados seguindo as recomendações da NBR 5738 (2016).

As variáveis dependentes analisadas nessa etapa foram: densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistividade elétrica do concreto e potencial de corrosão. Os traços avaliados nessa etapa foram os mesmos descritos no capítulo anterior, no item 6.2.1, uma vez que os concretos utilizados foram os mesmos e as moldagens ocorreram de forma simultânea.

Os corpos de prova moldados para esta etapa receberam duas barras de aço CA 50 de 8mm de diâmetro para acompanhamento dos parâmetros de corrosão. Antes do posicionamento das barras de aço no interior das formas de madeira, as mesmas foram sujeitas ao processo de limpeza proposto pela ASTM G1 (2011). Sendo assim, o material foi imerso em 1000 ml de solução com 37% de HCl (ácido clorídrico) por 15 minutos, respeitando o limite proposto pela norma (1 a 25 minutos) e atingindo a condição de limpeza visualmente. Posteriormente, as barras foram limpas em água e foram posicionadas de forma centralizada na face 7x25 cm, sendo o cobrimento das barras de aproximadamente 3 cm. O comprimento das barras superou em 5 cm o comprimento da amostra (aproximadamente 30 cm), para permitir o contato elétrico e consequentemente o acompanhamento dos parâmetros do estudo. A FIGURA 75 apresenta a configuração final da amostra prismática utilizada nessa etapa.

Figura 75. Amostra moldada para o estudo de corrosão em concretos contaminados por sulfetos.



Fonte: O autor (2019).

As definições das dimensões da amostra utilizada, da localização das barras de armadura, bem como do equipamento para o acompanhamento dos parâmetros estudados nesta etapa foram realizadas com base no descrito por Andrade e Martínez (2005). Porém, algumas adaptações foram introduzidas nos corpos de prova prismáticos usados pelos autores, (35x40x8) cm, de modo a reduzir o peso dos corpos de prova e evitar a sobreposição de área de influência de barras nas leituras pelo equipamento GECOR 10.

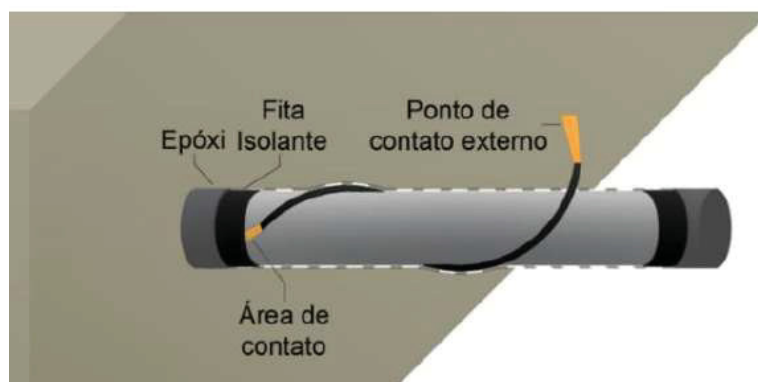
O total de amostras analisadas neste item, apresentado na TABELA 25, é dado em função no número de corpos de prova adotados para análise estatística (três) e condições de exposições adotadas (duas).

Tabela 25. Números de amostras para os ensaios de corrosão.

Séries estudadas	Número de CP'S para análise estatística	Número de condições de exposição	Total de CP'S prismáticos (25x25x7) cm
Ref. (0,0%)	3	2	6
SO ₃ (0,5%)	3	2	6
SO ₃ (1,0%)	3	2	6
SO ₃ (5,0%)	3	2	6
TOTAL GERAL:			24

As partes das barras, externas às amostras, foram protegidas com fita isolante e resina epóxi para evitar o início de corrosão proveniente do contato com os gases da atmosfera. No entanto, para possibilitar o contato elétrico eficiente com cada barra intrínseca ao concreto, envolveu-se um fio de cobre para gerar uma conexão entre os dois metais, como apresentado na FIGURA 76.

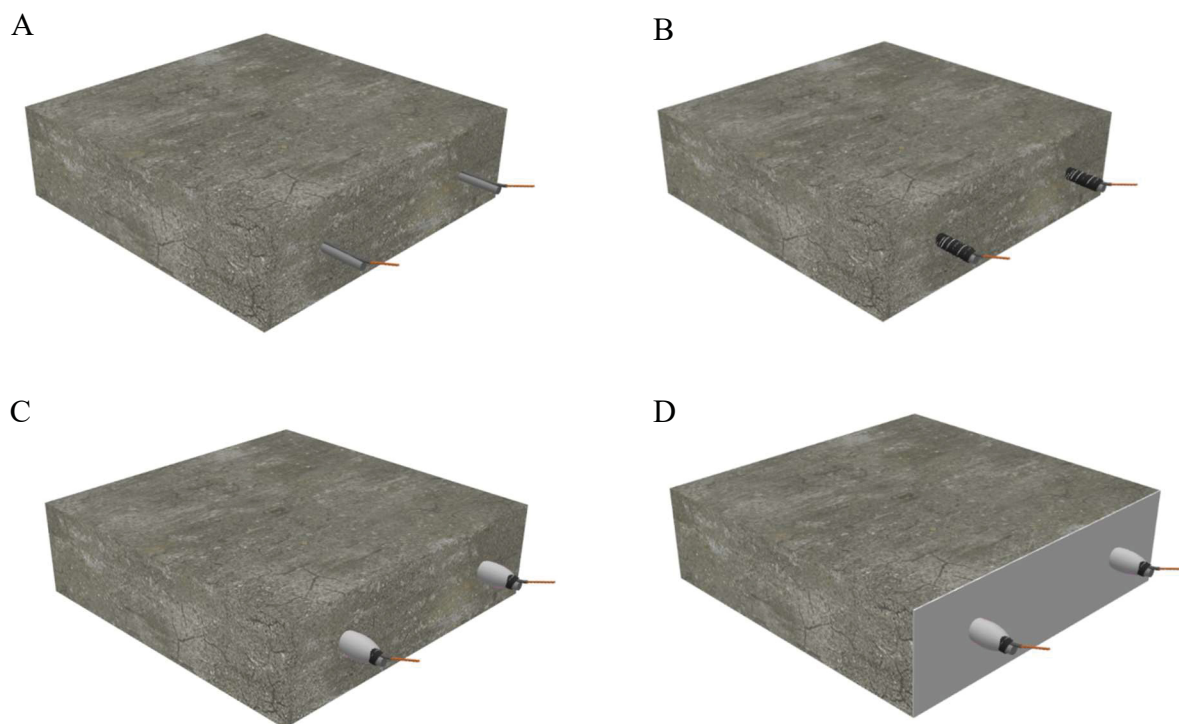
Figura 76. Esquema de proteção e contato elétrico realizados nas extremidades das barras de aço carbono inseridas nos corpos de prova prismáticos de concreto.



Fonte: Pinkoski *et al.* (2018).

As amostras armadas, antes de serem submetidas a condição de cura submersa por 28 dias, em água saturada com cal, tiveram as armaduras preparadas conforme apresenta na FIGURA 77: A – posicionamento do fio de cobre para contato elétrico; B – fixação do fio de cobre por fita isolante; C – passagem de resina epóxi em volta das armaduras; D – passagem de resina na face de contato com a armadura.

Figura 77. Preparo das armaduras das amostras prismáticas (25x25x7) cm.



Fonte: O autor (2019).

7.2.2. Condições de exposição

As condições de exposição adotadas nesta etapa do estudo foram as mesmas aplicadas no estudo das pastas (item 4.2.2), ciclo semanal de molhagem e secagem e submersa aerada.

7.2.3. Ensaio de corrosão

Os três parâmetros avaliados, densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e resistividade elétrica do concreto, foram obtidos por meio do equipamento GECOR 10, até os 1100 dias de idade dos concretos.

As leituras dos três ensaios foram realizadas, inicialmente, quinzenalmente, a partir do 28º até o 360º dia de idade. Este intervalo foi adotado para que todas as amostras estivessem na condição saturada, incluindo as amostras da condição de ciclagem. Como as leituras eletroquímicas podem ser influenciadas pela umidade da amostra, uma vez que há necessidade de água interna para passagem de corrente, adotou-se uma condição de umidade comum a todas, para que este não fosse um fator variável. Após os 360 dias de idade, até o final do ensaio (1100 dias), as leituras foram realizadas mensalmente, uma vez que a variação dos valores passou a ser notoriamente menor.

O equipamento GECOR 10 utiliza a técnica de resistência a polarização linear (LPR) para cálculo da densidade de corrente de corrosão nas barras inseridas nas amostras de concreto. O aparelho disponibiliza três tipos de sensores, de acordo com a condição da peça estrutural analisada e dos ensaios que se deseja realizar. Para o estudo foi utilizado o sensor A (FIGURA 78), por este realizar leituras de densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão simultaneamente e também por este apresentar um anel de confinamento, restringindo o sinal na amostra.

A resistência a polarização linear é um método eletroquímico eficaz para monitoramento de corrosão de armaduras (ANDRADE e MARTÍNEZ, 2005). Para a realização da técnica é imprescindível a presença de um eletrólito, comumente a água, e a conexão elétrica com a armadura interna ao concreto.

Segundo Alves *et al.* (2012), das várias técnicas utilizadas para estudo de corrosão a polarização linear é a mais aplicada, devido à rapidez e comodidade com que se podem determinar as densidades de correntes de corrosão.

Figura 78. Equipamento GECOR 10 e sensor A utilizado nas leituras de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão das amostras prismáticas armadas.



Fonte: O autor (2019).

Segundo Vaghetti (2005), a técnica de potencial de corrosão é utilizada para, por meio de linhas equipotenciais traçadas nas estruturas de concreto armado, executar o mapeamento de potências, indicando regiões que estão potencialmente ativas ou passivas quanto à corrosão.

O objetivo do método não é quantificar a corrosão do aço, uma vez que a taxa de corrosão não é determinada com o procedimento (MEDEIROS *et al.*, 2013). Segundo Medeiros, Balbinot e Helene (2010), o potencial de corrosão identifica os locais da peça em estudo onde as condições termodinâmicas são favoráveis ao início do processo de corrosão, ainda que a armadura não apresente sinais na superfície do concreto que o envolve.

A técnica consiste em medir a diferença de potencial elétrico entre a barra interna à estrutura e um eletrodo de referência com potencial elétrico estável.

Ao conectar o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (barra de aço do concreto) é estabelecido um fluxo de elétrons da armadura em direção ao eletrodo de referência, mais nobre e com o potencial mais positivo, passando pelo voltímetro de alta impedância e indicando a diferença de potencial de eletrodo entre as semi pilhas. Para a passagem de elétrons é necessário um meio condutivo, sendo então utilizada uma esponja saturada entre o eletrodo de referência e a superfície de concreto (CASCUDO, 1997).

A leitura do potencial de corrosão foi realizada com a sonda apresentada na FIGURA 78, e por esta apresentar em seu interior o eletrodo de referência de Cu/CuSO₄ foi utilizado o critério de avaliação proposto pela ASTM C876 (2015), TABELA 26. Contudo, cabe destacar que a norma apresentada traz como informação que os intervalos propostos foram obtidos por meio de estudos experimentais de corrosão por ataque de cloretos, não sendo este o caso do presente estudo. Assim sendo, os valores foram utilizados como base para análise, mas levando em consideração possíveis mudanças nos intervalos pela diferença no ataque estudado.

Tabela 26. Critério de avaliação do potencial de corrosão.

Eletrodo de Cobre/Sulfato de Cobre	Probabilidade de Corrosão
Mais negativo que -350 mV	Superior a 90%
De -200 a -350 mV	Incerta
Mais positivo que -200 mV	Inferior a 10%

Fonte: ASTM C876 (2015).

A média para cada série, a ser confrontada com os valores propostos pela ASTM C876 (2015), foi dada pela média de 6 valores, sendo realizada uma leitura em cada uma das duas barras dos três prismas da série, para cada condição de exposição.

O método da resistência a polarização linear tem por base a equação de Stern e Geary (1957) para a determinação da taxa de corrosão. Neste método, aplica-se ao metal uma pequena variação de potencial $\Delta E(t)$, definida com relação ao potencial de corrosão ($\Delta E = E - E_{\text{corr}}$), para então se medir as correntes resultantes.

A densidade de corrente de corrosão, já fornecida pelo equipamento, é dada pela EQUAÇÃO (7).

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (7)$$

Onde:

i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão da barra ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);

B é uma constante adotada pelo aparelho (mV);

R_p é a resistência à polarização ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$).

O valor da constante B, adotado pelo aparelho, varia de acordo com o estado de corrosão da armadura. No estado ativo de corrosão a constante B assume o valor de 26 mV e no estado passivo B é igual a 52 mV (ANDRADE e GONZALEZ, 1978).

Desse modo, o valor da resistência à polarização será menor quanto maior for a densidade de corrente de corrosão do aço inserido no concreto.

Quanto aos valores de densidade de corrente de corrosão determinados pela técnica de resistência de polarização linear, utilizou-se o critério de avaliação indicado por Alonso e Andrade (1996), apresentado na TABELA 27.

Tabela 27. Critério de avaliação da densidade de corrente de corrosão.

Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nível de corrosão
< 0,1	Desprezível
0,1 – 0,5	Baixo
0,5 a 1,0	Moderado
> 1,0	Alto

Fonte: Alonso e Andrade (1996), Broomfield *et al.* (1994) e Andrade e Buják (2013).

A média para cada série, a ser confrontada com os valores propostos por Alonso e Andrade (1996), Broomfield *et al.* (1994) e Andrade e Buják (2013), foi dada pela média de 6 valores, sendo realizada uma leitura em cada uma das duas barras dos três prismas da série, para cada condição de exposição.

Outra técnica de monitoramento empregada no experimento foi a resistividade elétrica, que é a propriedade que caracteriza a dificuldade com que os íons se movimentam no interior de um material. Esse é o fator que controla o fluxo de íons na solução aquosa dos poros do concreto, sendo muito sensível ao teor de umidade e temperatura (LÜBECK, 2008).

A técnica de resistividade elétrica do concreto é um parâmetro interessante para a avaliação do processo de corrosão, uma vez que regula o fluxo de íons que se deslocam no interior dos poros do concreto.

O ensaio de resistividade elétrica mais empregado nos trabalhos de inspeção de estruturas de concreto é o dos quatro eletrodos de Wenner, regulamentado pela ASTM G57 (2012). A técnica consiste na aplicação de uma corrente elétrica (i) entre dois eletrodos externos e na medição, pelos dois eletrodos internos, da diferença de potencial (v).

O equipamento GECOR possui o sensor D, sensor de quatro pontas, distantes umas das outras em 3,5cm, para a realização das medidas de resistividade elétrica do concreto. Por esta ser uma propriedade do concreto e não das barras de aço e seguindo as recomendações da UNE 83988-2 (2012) para eliminar a influência da presença das armaduras, as leituras foram realizadas sobre a faixa sem armadura (FIGURA 79).

Figura 79. Equipamento GECOR 10 e sensor D utilizado nas leituras de resistividade elétrica das amostras prismáticas armadas.



Fonte: O autor (2019).

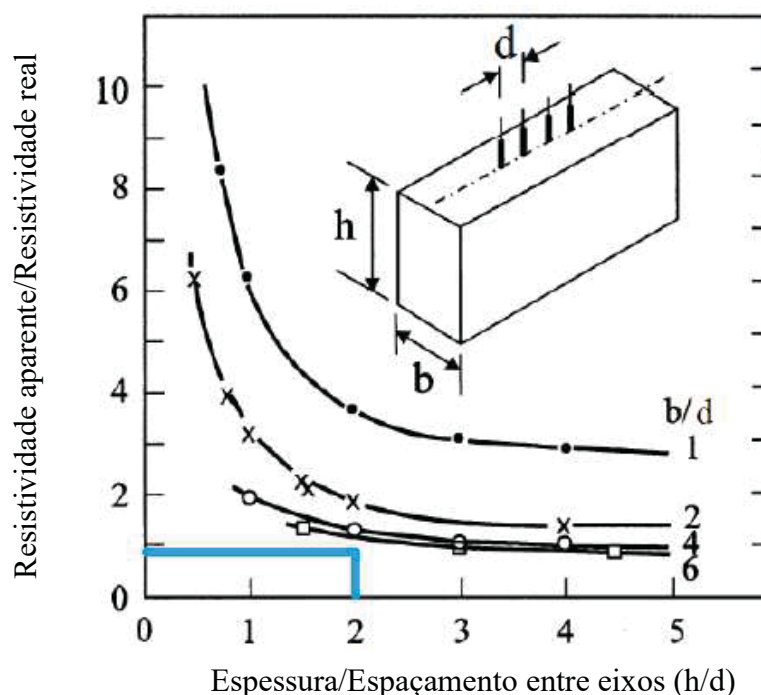
Além da umidade do corpo de prova e da presença ou não de armadura, a leitura de resistividade elétrica pode também ser influenciada pela dimensão e formato da amostra avaliada, item este recentemente estudado por Godinho *et al.* (2018).

A UNE 83988 (2012) propõem fatores de correção de acordo com o tamanho e formato do corpo de prova, para transformá-lo em um meio considerado semi-infinito e com isso, eliminar possíveis interferências oriundas do formato. Contudo, a norma disponibiliza fatores para dimensões e formas já empregadas (cilindros 30x15 cm e 20x10 cm e prismáticas 4x4x16 cm).

Como as leituras foram realizadas em amostras prismáticas de 25x25x7 cm, analisou-se a necessidade ou não de utilização de fator para correção do formato e dimensão.

Gowers e Millard (1999) indicam que corpos de prova com relação b/d (base do corpo de prova/distância equidistante entre os eixos dos eletrodos do resistivímetro) maiores que seis não necessitam de aplicação de fatores de forma, pois podem ser considerados como semi-infinitos. Considerando a base da amostra prismática igual a 25 cm e a distância entre as sondas igual a 3,5 cm, tem-se como relação b/d o valor de 7,142, sendo este maior que seis. A FIGURA 80 ilustra o ábaco proposto por Gowers e Millard (1999), assim como o fator de correção próximo a 1 para a amostra estudada.

Figura 80. Ábaco proposto por Gowers e Millard para avaliação da resistividade aparente e real de corpos de prova de tamanhos distintos.



Fonte: Adaptado de Gowers e Millard (1999).

Levando em consideração o exposto, adotou-se a resistividade medida pelo GECOR 10 como sendo a resistividade real do material, sem haver necessidade de correção do valor obtido.

A resistividade elétrica obtida foi analisada segundo os critérios propostos pelo Comitê Euro-Internacional do Béton – CEB (1989), conforme apresentado na TABELA 28.

Tabela 28. Critério de avaliação da resistividade elétrica do concreto.

Resistividade Elétrica do Concreto (kΩ.cm)	Indicação do risco de corrosão
> 20	Despresível
10 a 20	Baixa
5 a 10	Alta
≤ 5	Muito Alta

Fonte: CEB (1989).

A média para cada série, a ser confrontada com os valores propostos pelo CEB (1989), foi dada pela média de 9 valores, sendo realizadas três leituras no centro das três amostras prismáticas de cada série em cada condição estudada.

Para todos os ensaios dessa etapa foi realizado o tratamento estatístico, eliminando valores espúrios que diferissem em 10% da média ou mais, e a análise comparativa entre as séries contaminadas, por meio do teste estatístico de Tukey, com 95% de confiança.

7.3.CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os concretos empregados no estudo de corrosão de armaduras foram os mesmos da etapa de avaliação das propriedades mecânicas de concretos contaminados. Assim sendo, a caracterização dos materiais utilizados para a dosagem dos concretos está apresentada no item 6.3.

A armadura foi o aço CA-50 de 8 mm de diâmetro. As características fornecidas pelo fabricante do material estão dispostas na TABELA 29.

Tabela 29. Características da armadura.

Diâmetro Nominal (mm)	Massa Nominal (kg/m)	Resistência Característica de Escoamento (MPa)
8	0,395	500

Fonte: Gerdal (2015).

Devido às condições de armazenamento das barras, exposição ao tempo, as mesmas necessitaram de uma limpeza química, mencionada anteriormente, para retirada do produto de corrosão (solto) formado na superfície, garantindo assim a qualidade do material e de sua aderência ao concreto.

7.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas FIGURAS 81 e 82 estão apresentados os resultados obtidos para a análise de potencial de corrosão para as quatro séries estudadas, na condição de ciclo de molhagem e secagem e submersa aerada, respectivamente.

Para a análise da formação do filme passivo foi realizada a consideração da mudança de faixa de risco, risco alto para risco incerto, como mencionado por Koga *et al.* (2018). No entanto, mais uma vez é importante destacar que a classificação mencionada na norma ASTM C876 (2015) foi desenvolvida a partir de resultados experimentais em estudos por ataques por cloretos. Inclusive, na norma citada existem exceções quanto ao uso dos dados na avaliação de armaduras de concretos carbonatados. Por não apresentar faixas específicas para o caso do ataque interno de sulfatos, a ASTM C876 (2015) foi considerada apenas como uma referência e a avaliação dos potenciais de corrosão seguiu a *Potential Difference Technique*, que interpreta a variação dos valores ao longo do tempo ou diferenças entre áreas adjacentes como um indício de início da corrosão e que considera que áreas mais eletronegativas tendem a se comportar como anódicas.

Figura 81. Monitoramento do potencial de corrosão para as séries contaminadas por sulfetos na condição de ciclo de molhagem e secagem.

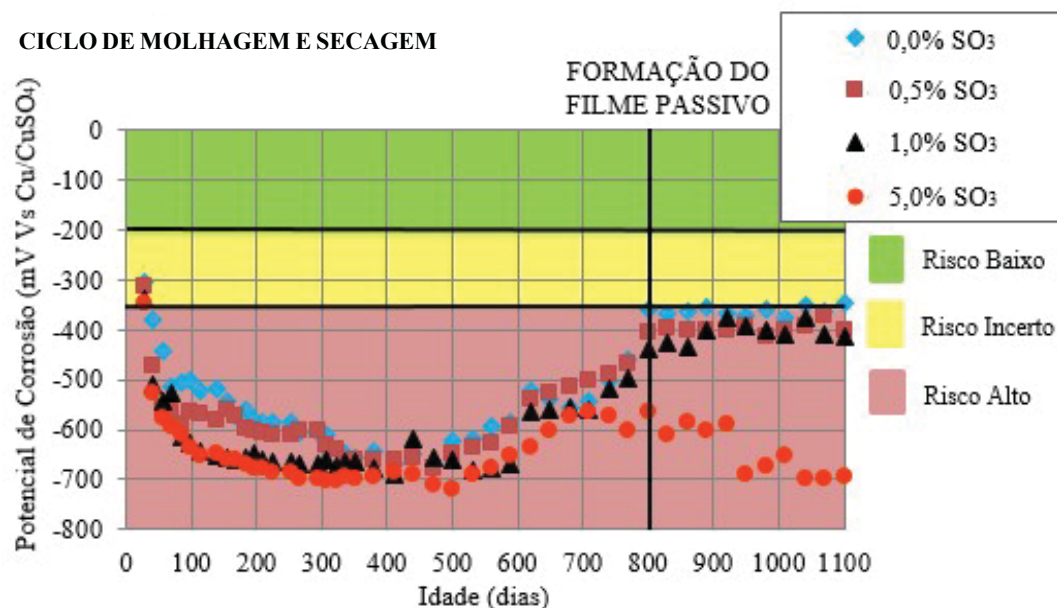
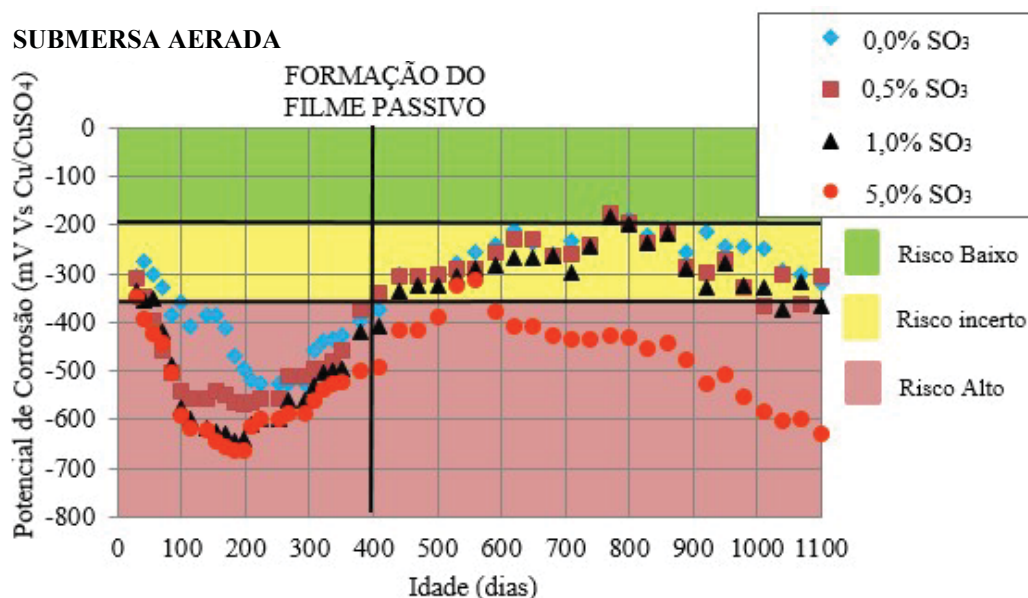


Figura 82. Monitoramento do potencial de corrosão para as séries contaminadas por sulfetos na condição submersa aerada.



No início da análise, altos valores negativos (-600mV/-700mV) foram observados para todas as séries. Este comportamento foi observado até 400 dias das séries na condição submersa aerada e até 800 dias na condição de ciclo de molhagem e secagem. A tendência de os valores se tornarem mais positivos, após esse período, é explicada pela formação do filme passivo na superfície da armadura (ROCHA, 2012).

Segundo Sun *et al.* (2017) e Williamson e Isgor (2016), o processo de formação do filme passivo não é totalmente compreendido, e muitos fatores podem interferir no tempo de formação da película protetora da armadura, como a concentração de íons hidroxila (OH^-) nos poros e o uso de adições na mistura. A alta alcalinidade da pasta de cimento hidratada é um elemento essencial para a passivação da armadura contra a corrosão e, com a diminuição do pH da solução de poros, a solubilidade do filme de passivação é alterada (PRUCKNER, 2001).

Segundo o critério empregado por Koga *et al.* (2018), para a condição de ciclo de umedecimento e secagem, embora as séries de maior contaminação (5,0% de SO_3) tenham apresentado valores mais negativos, não foi possível identificar a formação do filme passivo em nenhuma das séries, sendo todas elas, em todo o período do estudo, classificadas na zona de alto risco de corrosão. No entanto, há uma clara tendência em estabilização do potencial de corrosão em um nível mais eletropositivo após 800 dias para as séries de 0,0%, 0,50% e 1,0% de SO_3 . Segundo Iroh e Su (2000), Moreno *et al.* (2004), Garcés *et al.* (2007) e Nahali, Dhouibi e Idrissi (2014) isso também pode ser considerado como indicativo da formação do filme passivo na superfície do aço.

O monitoramento da série com 5,0% de SO_3 não indicou a estabilização dos valores em um nível, mas sim uma tendência a se tornar mais eletronegativos após o pico de potencial de corrosão entre 500 e 600 dias (no caso condição submersa aerada) e entre 700 e 800 dias (no caso do ciclo de molhagem e secagem). Esta diferença de comportamento, quando feita a comparação com as outras séries, é uma indicação de que a armadura está no processo de corrosão ativa neste nível de contaminação, para as duas condições de exposição, nas idades mais avançadas e também de que o filme de passivação não foi formado para esta série.

Quanto à condição submersa aerada, foi possível notar a mudança para a zona incerta de corrosão, próxima aos 400 dias de idade, de três séries (0,0%, 0,5% e 1,0% de SO_3), indicando uma possível formação do filme passivo, de acordo com o critério de Koga *et al.* (2018). Além disso, o comportamento de estabilização dos valores de potencial de corrosão foi também indicativo da formação do filme de passivação estável. A única série que não indicou a formação do filme passivo na condição apresentada foi a de maior contaminação (5,0% de SO_3).

O fato de a condição do ciclo não indicar a passivação das armaduras, pelo critério de Koga *et al.* (2018), pode estar ligado a uma condição instável de exposição, que interferiu na formação do filme. Na condição submersa aerada, como foi observada a passivação por três séries, pode-se afirmar que as séries de maior contaminação apresentaram maior dificuldade na formação do filme e maior probabilidade de corrosão ao longo de todo o estudo.

Nas FIGURAS 83 e 84 são apresentados os resultados obtidos para a densidade de corrente de corrosão para as quatro séries estudadas, na condição de ciclo de molhagem e secagem e submersa

aerada, respectivamente. O parâmetro estudado demonstrou grande variabilidade ao longo do período estudado, no entanto permitiu a discussão de alguns itens. As faixas de classificação apresentadas nas figuras estão de acordo com as mencionadas e aplicadas por Alonso e Andrade (1996), Broomfield *et al.* (1994) e Andrade e Buják (2013).

Para a avaliação da formação do filme de passivação da armadura foi considerado a existência de uma zona de incerteza entre $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (corrosão desprezível) e $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (corrosão ativa) (GONI e ANDRADE, 1990). Gonzalez *et al.* (1996) afirmam que apenas $I_{\text{corr}} > 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ devem ser consideradas como um risco para a durabilidade do concreto armado. Sobre esse assunto, o estudo de Andrade e Alonso (2004) reafirma que valores de I_{corr} abaixo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ indicam corrosão insignificante, de modo que a armadura pode ser considerada passiva. No entanto, o intervalo de valores entre $0,1$ e $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pode ser considerado como uma zona de transição entre o estado passivo e a corrosão ativa. Esta faixa de variação deve ser usada como limite de desp passivação devido ao erro de fator 2 inerente a incerteza embutida na fórmula de Stern, de modo que uma leitura de $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pode ser perfeitamente igual a $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Desse modo, é comum outros autores considerarem que valores que atingem esta faixa de variação entrem em estado passivo, como os trabalhos de Poursae e Hansson (2007) e o de Ortolna, Mancio e Tutikian (2016) que também investigaram o tempo de passivação das armaduras de aço carbono.

Figura 83. Monitoramento da densidade de corrente de corrosão para as séries contaminadas por sulfetos na condição de ciclo de molhagem e secagem.

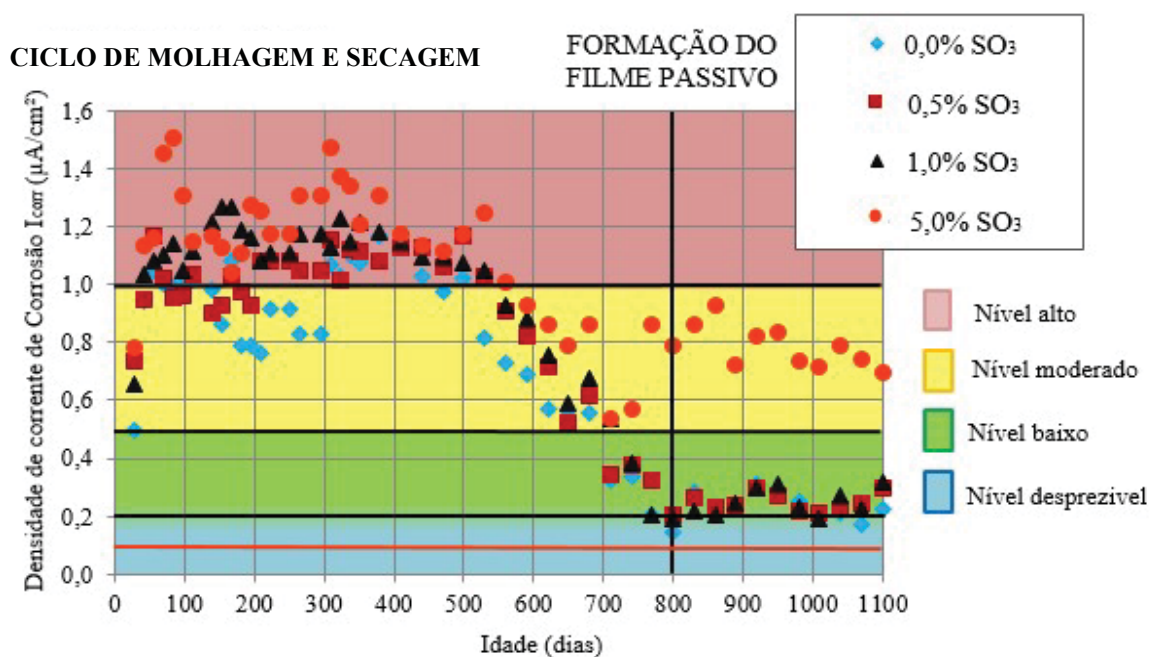
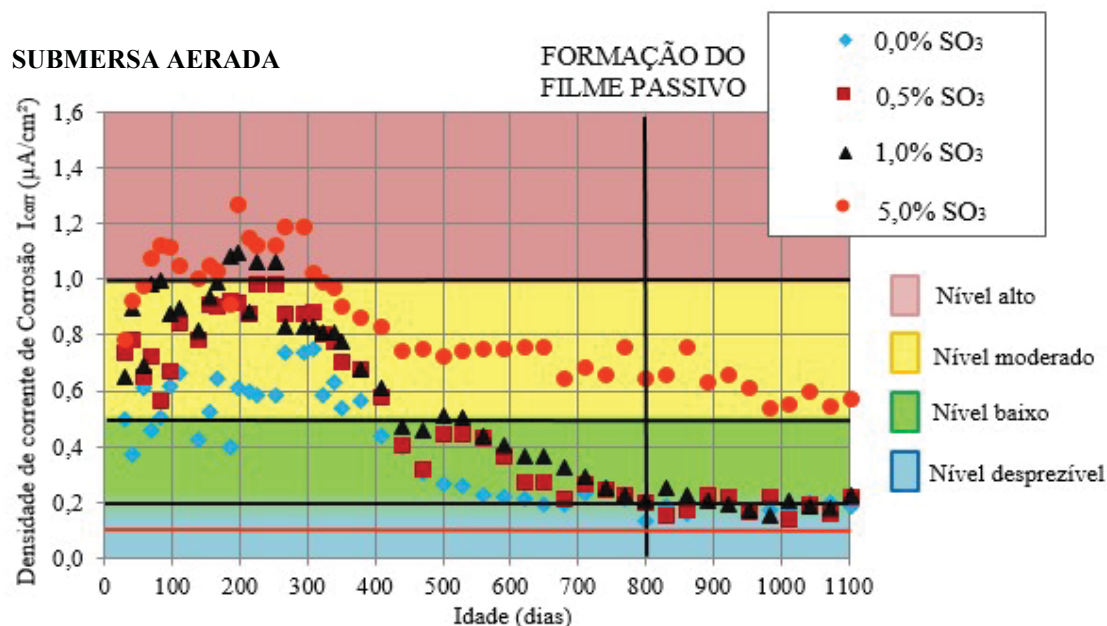


Figura 84. Monitoramento da densidade de corrente de corrosão para as séries contaminadas por sulfetos na condição submersa aerada.



Nas idades iniciais, os resultados indicam valores de densidade de corrente acima de 0,4 $\mu A/cm^2$, indicando corrosão ativa para todas as séries, no entanto, há uma tendência clara de reduzir os valores ao longo do tempo até a estabilização dos dados. Tanto no ciclo como na submersa aerada, para as séries com 0,0; 0,5 e 1,0% de SO_3 , os valores de I_{corr} atingem a faixa de 0,1 - 0,2 $\mu A/cm^2$ após 800 dias de exposição. No entanto, a série com maior teor de contaminação (5,0% de SO_3) apresentou I_{corr} estabilizado acima de 0,5 $\mu A/cm^2$, sendo a corrosão considerada corrosão moderada segundo a classificação indicada por Alonso e Andrade (1996), Broomfield *et al.* (1994) e Andrade e Buják (2013). Isso mostra que a passivação do aço carbono não ocorreu na série com o maior nível de contaminação deste experimento.

Outro fator que deve ser destacado, comparando os dois tipos de exposição, é que as séries expostas na condição submersa aerada apresentaram maior facilidade de passivação do aço, provavelmente devido ao menor acesso de oxigênio em relação às séries com ciclos de molhamento e secagem.

O fato de a série 5,0% de SO_3 não formar o filme passivo e apresentar maior tendência à corrosão nos dois parâmetros avaliados pode estar ligada às alterações químicas causadas pelo ataque, como o consumo de portlandita (indicado nos resultados de DRX do estudo em pasta) e consequente redução do pH (indicado no estudo de oxidação dos agregados).

As FIGURAS 85 e 86 apresentam as correlações obtidas entre os parâmetros densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão na condição de ciclo e a submersa aerada,

respectivamente. É apresentada para todas as séries a correlação existente entre os dois parâmetros eletroquímicos avaliados, não sendo possível inferir uma tendência de comportamento entre o teor de contaminação empregado e o melhor ajuste ao modelo linear. A condição submersa aerada foi a que obteve os maiores valores para R^2 , sendo o menor de 0,5917 para a série SO_3 (5,0%), e o maior 0,8520 para a série SO_3 (0,5%).

Figura 85. Densidade de corrente de corrosão *versus* potencial de corrosão na condição de ciclo de molhagem e secagem.

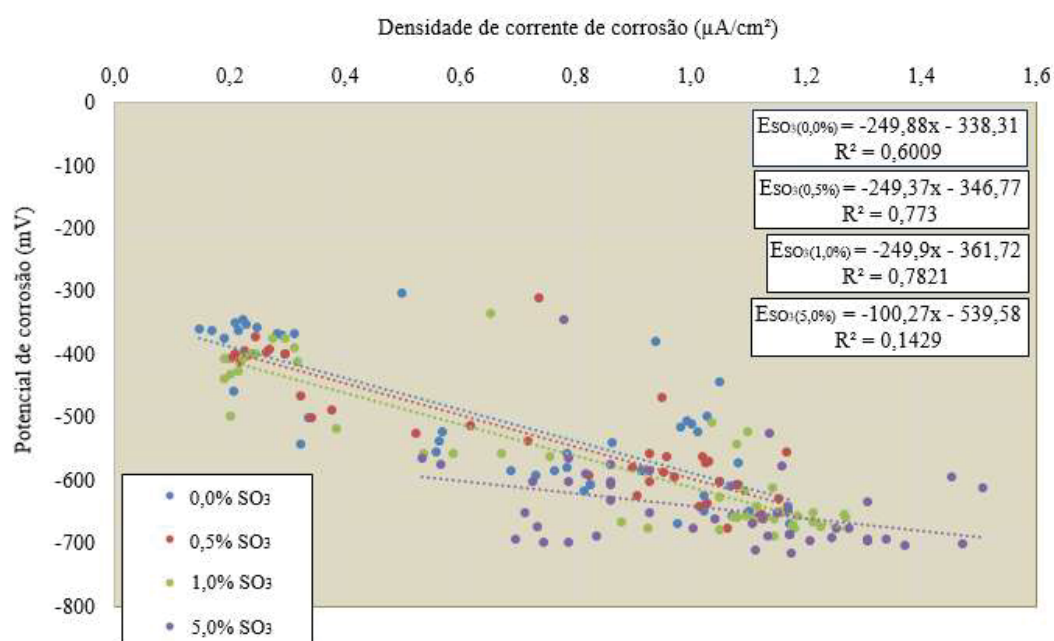
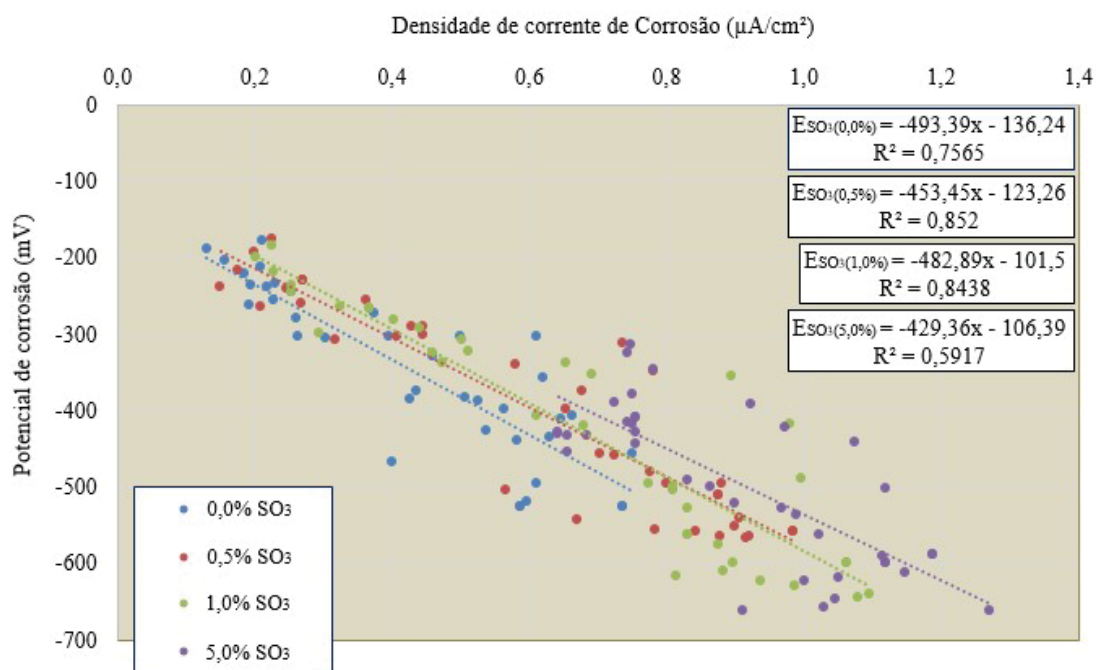


Figura 86. Densidade de corrente de corrosão *versus* potencial de corrosão na condição submersa aerada.



As FIGURAS 87 e 88 apresentam a resistividade elétrica do concreto exposto a condição de ciclo e submersa aerada, respectivamente.

Figura 87. Monitoramento da resistividade elétrica das séries contaminadas por sulfetos na condição de ciclo de molhagem e secagem.

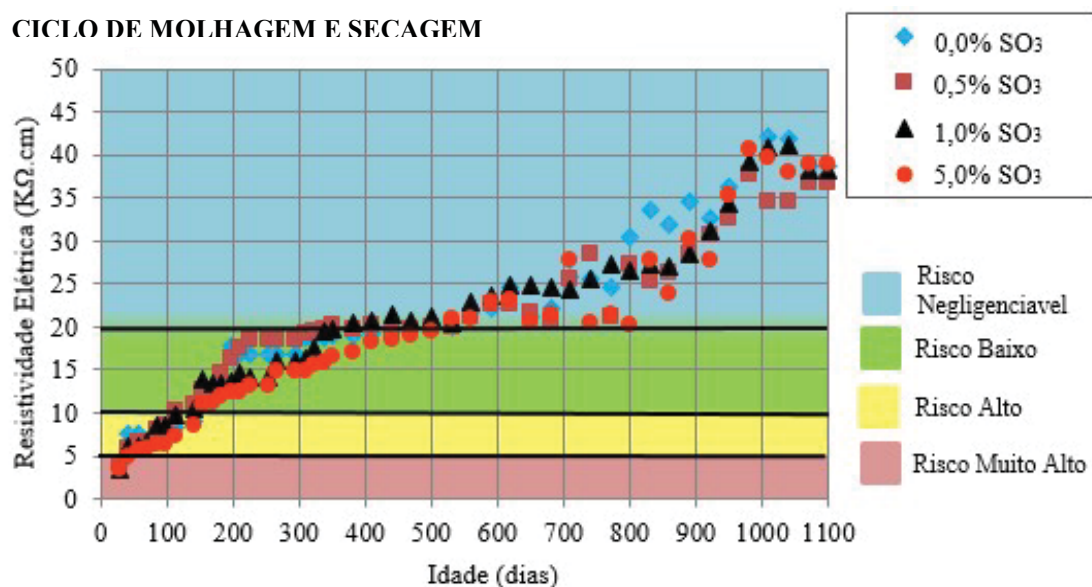
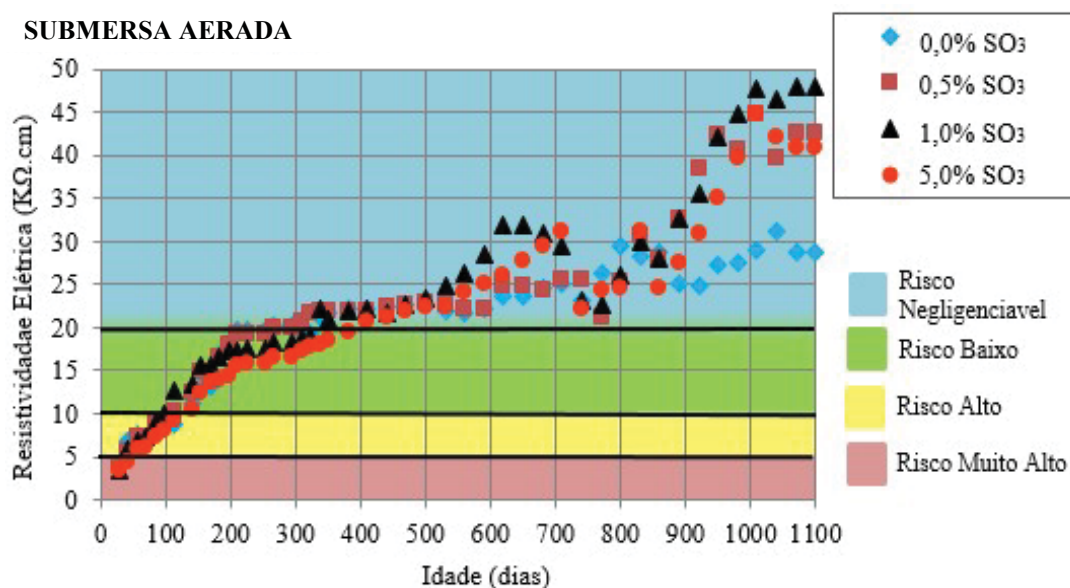


Figura 88. Monitoramento da resistividade elétrica das séries contaminadas por sulfetos na condição submersa aerada.



O parâmetro avaliado apresentou tendência de crescimento ao longo do estudo. O aumento desta propriedade ao longo do tempo, também observado por Polder (1995) e Medeiros-Junior *et al.* (2014), pode ser justificado pela constante formação dos produtos de hidratação do cimento Portland, que preenchem os poros, diminuindo os tamanhos e as ligações entre eles, dificultando a passagem de corrente e fazendo com que o valor de resistividade elétrica seja aumentado.

Como mencionado anteriormente, no capítulo das propriedades mecânicas de concretos contaminados, a utilização de adição pozolânica, 35% de CV neste estudo, pode ter por consequência o retardo das reações químicas, fazendo com que os compostos venham a ganhar resistência mecânica e resistividade elétrica com o tempo.

Foi notado que, para todas as séries, em ambas as condições de exposição, a classificação foi como alto risco de corrosão aos 7 dias de idade e como risco insignificante próximo de 500 (ciclo de molhagem e secagem), 400 (submersa aerada) dias de idade.

Entretanto, o teste de resistividade elétrica pode não ser sensível para diferenciar o comportamento das séries, pois é um parâmetro de avaliação superficial do concreto. No entanto, na exposição submersa aerada a série com 5,0% de SO₃ apresentou valores menores de resistividade elétrica.

7.5.CONCLUSÕES

Os ensaios realizados nesta etapa podem auxiliar no entendimento das propriedades eletroquímicas de concretos contaminados e também possibilitam avaliar a susceptibilidade de concretos contaminados por sulfetos ao mecanismo de corrosão. Dentre as conclusões retiradas desse estudo podem ser listadas:

- Os parâmetros eletroquímicos confirmaram a maior suscetibilidade à corrosão do aço no concreto de maior contaminação (5,0% de SO_3). Nas duas condições de exposição, não foi possível apontar a formação do filme passivador para a série de maior contaminação e, na última idade analisada, 1100 dias, foram as séries com maior taxa de corrosão (nível moderado) e menor potencial de corrosão (zona de alto risco);
- O estudo demorou a evidenciar a formação de película passivadora nas barras de aço estudadas, podendo ser justificado pelo alto teor de pozolana, alta relação água/cimento e pelas condições de exposição adotadas. A passivação só pode ser identificada para as séries 0,0% SO_3 , 0,5% SO_3 e 1,0% SO_3 , sendo após os 800 dias de idade;

- A condição que apresentou as maiores correlações entre as leituras de densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão foi a submersa aerada, sendo o maior R^2 observado igual a 0,8520, para a série SO_3 (0,5%);

- A resistividade elétrica foi um parâmetro crescente para as quatro séries, nas duas condições de exposição, durante o período estudado. Além disso os valores obtidos não destoaram entre os grupos, não sendo, então, o teor de contaminação fonte de variação nesta propriedade;

- As séries 0,0% SO_3 , 0,5% SO_3 e 1,0% SO_3 apresentaram comportamento semelhante para os três parâmetros avaliados, nas duas condições de exposição adotadas. Desta forma, pode-se afirmar que, para o período estudado, os limites críticos de SO_3 indicados pelo ACI (0,5%) e AFNOR (1,0%) não prejudicariam os concretos quanto ao mecanismo de corrosão.

8. ANÁLISE NUMÉRICA DE CONCRETOS CONTAMINADOS

8.1. INTRODUÇÃO À MATRIZ EXPERIMENTAL DA TESE

A análise numérica realizada nesta etapa teve o intuito de aplicar os resultados obtidos experimentalmente como dados de entrada em estruturas de dimensões reais. Como o uso de agregados contaminados tem muitos relatos na Espanha e em estruturas que exigem grande volume de agregados, como é o caso de obras hidráulicas (RODRIGUES *et al.*, 2012), baseou-se em um estudo publicado por Campos *et al.* (2018), que modelou numericamente efeitos da reação interna de sulfatos em uma barragem localizada em Pyrenees, norte da Espanha, para desenvolvimento de uma simulação numérica.

O objetivo deste item foi então utilizar os dados obtidos experimentalmente, como a resistência à compressão axial e as variações dimensionais, como dados de entrada de um modelo numérico, para análise das tensões geradas em uma estrutura real.

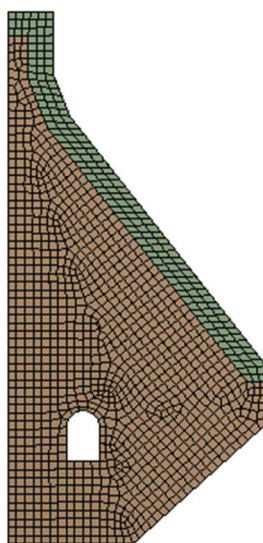
O método utilizado nesta etapa, bem como os resultados, discussões e conclusões, estão apresentados na sequência.

contudo, com base em inspeções realizadas, os autores afirmam ser conveniente considerar a ocorrência até 1,5m de profundidade da jusante para a montante.

Apesar das barragens serem estruturas tridimensionais, geralmente os modelos computacionais empregados, utilizando método dos elementos finitos (MEF), são bidimensionais. Desta maneira, pressupõem-se válidas as características de simetria geométrica, vinculações, deformações e de transferência de calor no sentido longitudinal da barragem. Considerando essas hipóteses pode-se utilizar a análise com o estado plano de deformações (EPD), no qual são consideradas iguais a zero as deformações no sentido longitudinal da barragem.

A modelagem foi realizada no software ANSYS WORKBENCH 19.0, versão estudantil, por meio de uma análise transiente em elementos finitos, isso porque os dados de entrada obtidos experimentalmente variaram ao longo do tempo. A FIGURA 90 apresenta o modelo adotado para análise numérica.

Figura 90. Modelo adotado para as análises, considerando o estado plano de deformações (EPD).



Assim sendo, a modelagem adotada foi bidimensional, com função interpoladora linear, com elementos CPE4R, planos, quadrangulares e 4 nós. A dimensão padrão do elemento adotada foi de 40 cm, sendo realizado um refinamento tipo-H, que consiste em uma maior discretização dos elementos de malha. O modelo final apresentou 9220 nós e 2897 elementos. A análise transiente considerou os steps de carregamento coincidentes com as idades dos ensaios experimentais (28, 84, 168, 360 e 720 dias de idade) e o processo de convergência adotado foi o de Newton-Raphson linear.

Foi feita a consideração das duas condições de exposição, ciclo de molhagem e secagem e submersa aerada, afim de indicar a condição mais crítica segundo a análise realizada.

O modelo levou em consideração como propriedades de entrada a resistência a compressão axial dos concretos, a variação dimensional das pastas, ambos obtidos experimentalmente, e o módulo de elasticidade, sendo este obtido por meio da EQUAÇÃO (8), apresentada na NBR 6118 (2014) para concretos de resistência entre 20 e 50 MPa.

$$E = \alpha \times 5600 \times \sqrt{f_{ck}} \text{ (MPa)} \quad (8)$$

Onde:

α é igual a 1,2 para agregados de basalto e diabásio (NBR 6118, 2014)

F_{ck} resistência à compressão axial.

Ainda como dados de entrada foram considerados o Poisson (ν) igual 0,2, peso específico do concreto de 2400 kg/m³, peso específico da água 1000 kg/m³ e aceleração gravitacional de 9,81 m/s².

As variações dimensionais foram aplicadas na faixa de 1,5m a jusante da barragem, por ser a zona de ocorrência do ataque. As variações, obtidas em porcentagens no ensaio experimental de variação dimensional (5.4.1), foram transformadas em variações térmicas, para alimentação do modelo. Levando em consideração o exposto pela NBR 6118 (2014), a expansão linear é dada pelo coeficiente de dilatação térmica multiplicado pela variação de temperatura, conforme EQUAÇÃO (9).

$$\varepsilon = \alpha \times \Delta_t \quad (9)$$

Onde:

ε é a expansão linear;

α é coeficiente de dilatação térmica do material, adotado como 10⁻⁵/°C, conforme 6118 (2014);

Δt é a variação térmica em °C.

As variações dimensionais foram sempre obtidas pela diferença entre a idade analisada e o 14º dia, eliminando assim o período inicial de retração, inerente ao processo de hidratação do cimento.

As TABELAS 30 a 33 apresentam os dados de entrada utilizados nos modelos, resistência à compressão, módulo de elasticidade e variação térmica, para cada série estudada, em ambas as condições de exposição. Cabe ressaltar que somente na faixa de ocorrência do ataque, 1,5m, foi realizada a alteração das propriedades mecânicas e a inserção das variações térmicas.

Tabela 30. Dados de entrada para a análise numérica da série referência (Ref. 0,0%), obtidos nos ensaios experimentais, na condição de ciclo e submersa aerada.

Condição	Idade (dias)	Resistência à compressão axial (MPa)	Módulo Elástico estimado (GPa)	Variação térmica (°C)
Ciclo	28	21,06	30,84	-1,89
	84	21,06	30,84	3,71
	168	27,78	35,42	2,77
	360	27,58	35,29	23,27
	720	27,65	35,34	-12,93
Submersa aerada	28	21,06	30,84	-1,89
	84	20,75	30,61	-7,23
	168	29,06	36,22	-4,45
	360	27,50	35,24	2,45
	720	29,93	36,76	0,93

Tabela 31. Dados de entrada para a análise numérica da série 0,5% de SO₃, obtidos nos ensaios experimentais, na condição de ciclo e submersa aerada.

Condição	Idade (dias)	Resistência à compressão axial (MPa)	Módulo Elástico estimado (GPa)	Variação térmica (°C)
Ciclo	28	21,45	31,12	16,05
	84	21,79	31,37	8,93
	168	27,31	35,12	26,45
	360	26,68	34,71	49,25
	720	26,49	34,59	54,67
Submersa aerada	28	21,45	31,12	16,05
	84	17,98	28,50	33,12
	168	29,92	36,76	39,44
	360	26,23	34,42	42,51
	720	30,44	37,07	54,67

Tabela 32. Dados de entrada para a análise numérica da série 1,0% de SO₃, obtidos nos ensaios experimentais, na condição de ciclo e submersa aerada.

Condição	Idade (dias)	Resistência à compressão axial (MPa)	Módulo Elástico estimado (GPa)	Variação térmica (°C)
Ciclo	28	20,25	30,24	12,41
	84	20,11	30,13	19,01
	168	30,24	36,95	21,84
	360	28,03	35,58	27,41
	720	25,75	34,10	34,99
Submersa aerada	28	20,25	30,24	12,41
	84	21,92	31,46	15,07
	168	31,45	37,69	21,09
	360	30,43	37,07	10,99
	720	26,36	34,50	72,82

Tabela 33. Dados de entrada para a análise numérica da série 5,0% de SO₃, obtidos nos ensaios experimentais, na condição de ciclo e submersa aerada.

Condição	Idade (dias)	Resistência à compressão axial (MPa)	Módulo Elástico estimado (GPa)	Variação térmica (°C)
Ciclo	28	19,63	29,78	9,96
	84	16,27	27,10	36,53
	168	19,94	30,01	41,09
	360	20,06	30,10	44,40
	720	18,09	28,58	179,20
Submersa aerada	28	19,63	29,78	9,96
	84	15,29	26,28	14,01
	168	19,71	29,84	14,15
	360	17,99	28,50	16,73
	720	18,35	28,78	98,10

8.3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na FIGURA 91 observam-se as tensões principais máximas (σ_1) nas barragens avaliadas e na FIGURA 92 as tensões principais mínimas (σ_2) na idade final estudada (720 dias), ambas na condição de ciclo de molhagem e secagem.

Já nas FIGURAS 93 e 94 observam-se as mesmas tensões principais na condição submersa aerada, aos 720 dias de idade.

Para as quatro imagens (FIGURA 91 à FIGURA 94) a escala de cores da legenda varia de azul escuro, dos pontos mais comprimidos, para vermelho, que seriam os pontos tracionados. Foi inserido como ponto intermediário da legenda o valor de zero, que diferencia a tração da compressão. Todos os valores apresentados estão em Pascal (Pa).

Figura 91. Tensões máximas principais nas séries avaliadas na condição de ciclo de molhagem e secagem aos 720 dias de idade. A – SO_3 (0,0%); B – SO_3 (0,5%); C – SO_3 (1,0%); D – SO_3 (5,0%).

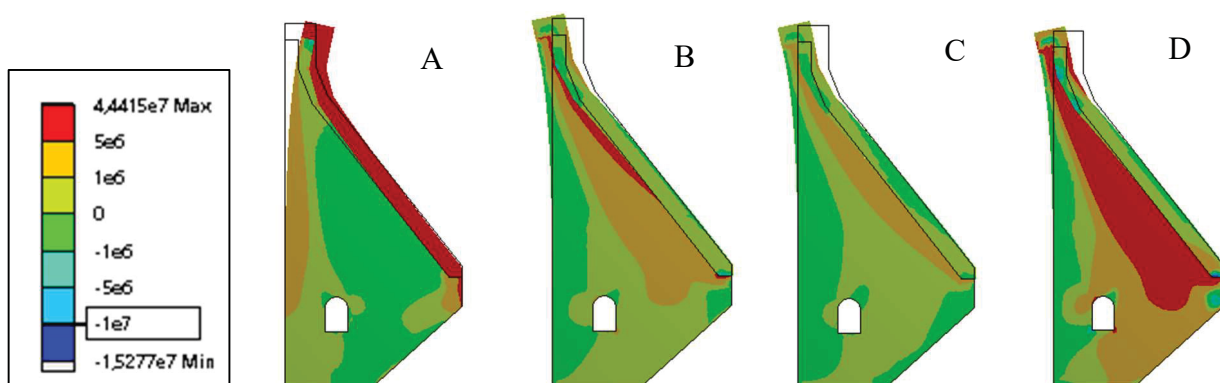


Figura 92. Tensões mínimas principais nas séries avaliadas na condição de ciclo de molhagem e secagem aos 720 dias. A – SO_3 (0,0%); B – SO_3 (0,5%); C – SO_3 (1,0%); D – SO_3 (5,0%).

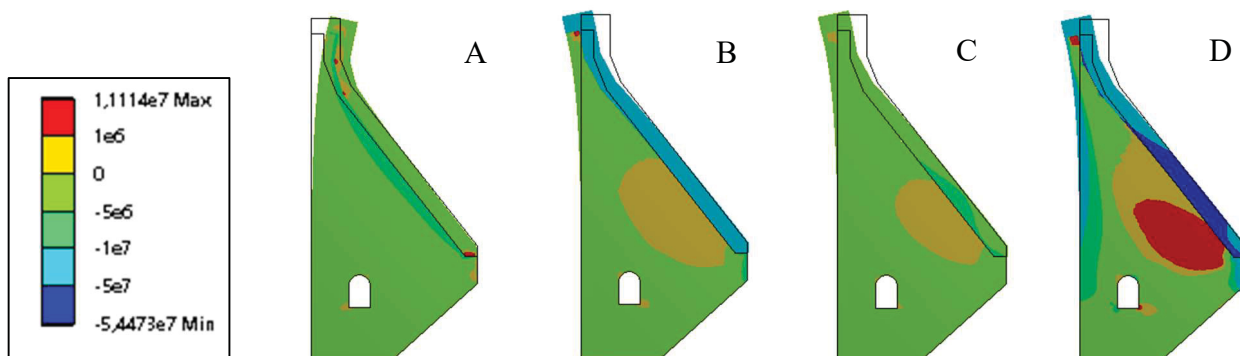


Figura 93. Tensões máximas principais nas séries avaliadas na condição submersa aerada aos 720 dias de idade. A – SO_3 (0,0%); B – SO_3 (0,5%); C – SO_3 (1,0%); D – SO_3 (5,0%).

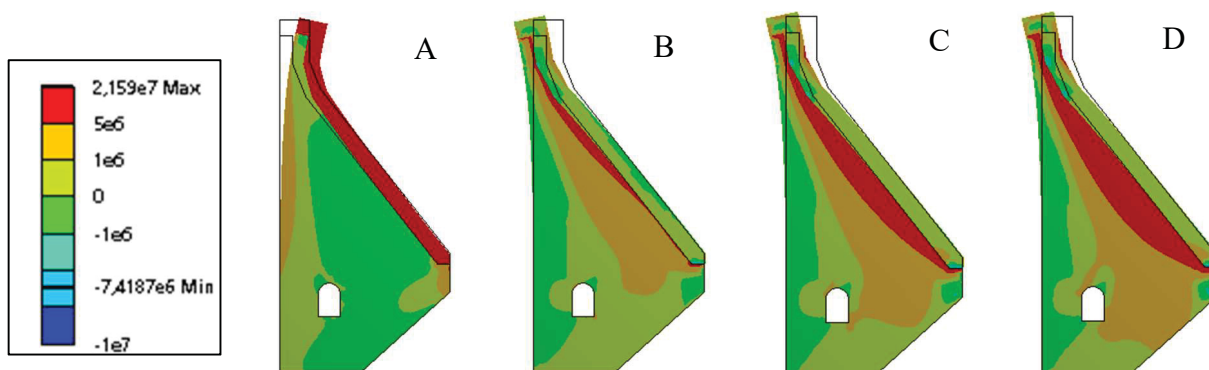
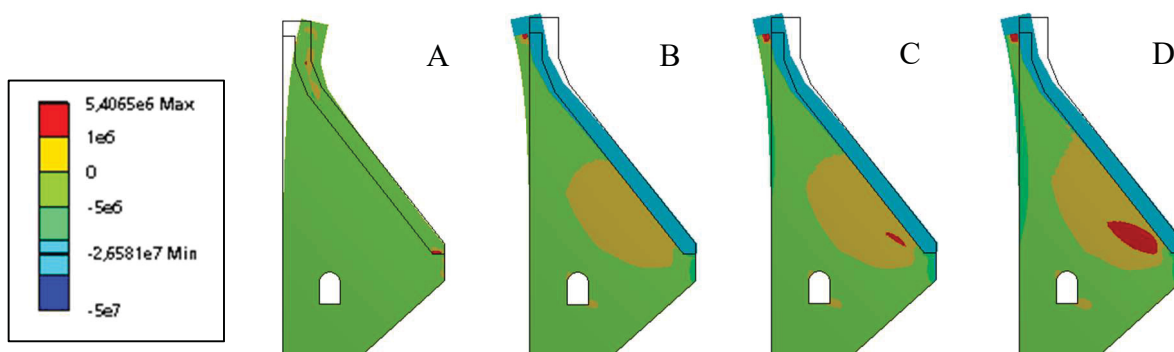


Figura 94. Tensões mínimas principais nas séries avaliadas na condição submersa aerada aos 720 dias. A – SO_3 (0,0%); B – SO_3 (0,5%); C – SO_3 (1,0%); D – SO_3 (5,0%).



Nota-se, em todos os casos estudados, que a série referência (SO_3 0,0%) foi a única que possuiu deslocamento para a jusante da barragem, explicado pela retração sofrida pelo concreto. Nas barragens com os concretos contaminados (0,5%; 1,0% e 5,0% de SO_3) a deformação ocorreu no sentido da montante, uma vez que o esforço aplicado no material foi de expansão. O comportamento das barragens contaminadas foi semelhante ao observado por Campos *et al.* (2018) na barragem real, localizada Pyrenees, com 1,98% de contaminação por SO_3 dos agregados.

Como foi feita a aplicação do esforço de variação dimensional apenas na camada superficial da barragem, a restrição da parte inferior, que não sofre a variação dimensional, fez com que se gerasse o esforço contrário na camada superficial. Isto significa que, nos locais em que foi aplicada a retração (série referência), gerou-se esforços de tração na parte superior e compressão na parte inferior, devido à restrição que impede o encurtamento do concreto. Nos locais em que foi aplicada a

expansão (séries contaminadas), gerou-se compressão na camada superficial, e tração na camada inferior.

Observou-se também que a direção em que são geradas as tensões principais é paralela a face jusante da barragem e que, perpendicularmente, são gerados esforços transversais, de natureza oposta, devido ao coeficiente de Poisson.

Pode-se verificar que nas barragens em que foi realizada a aplicação da expansão (séries contaminadas), houve inversão do comportamento natural da barragem, devido a carga de empuxo hidrostático. Os esforços causados pela expansão da RSI alteraram a configuração estrutural da barragem, pois, na face a montante, local em que não é identificada a ocorrência do ataque e que normalmente observam-se esforços de tração, tem-se esforços de compressão.

A TABELA 34 apresenta os deslocamentos máximos encontrados nas modelagens. É possível observar que nos modelos com aplicação de expansão, isto é, nas séries contaminadas, o deslocamento ocorreu a montante, considerado como negativo, o oposto ocorreu com a série referência, e por isso o valor positivo.

Tabela 34. Deslocamentos horizontais máximos observados nas barragens.

Séries estudadas	Deslocamento máximo considerando a condição de ciclo	Deslocamento máximo considerando a condição de submersa aerada
SO ₃ (0,0%)	+1,63 cm	+1,00 cm
SO ₃ (0,5%)	-1,47 cm	-1,51 cm
SO ₃ (1,0%)	-0,57 cm	-2,32 cm
SO ₃ (5,0%)	-6,85 cm	-3,30 cm

Os altos valores das deformações podem ser explicados pelo material avaliado experimentalmente (pasta). Por não possuírem agregados em suas composições, as pastas tendem a deformar-se mais que os concretos, sendo o valor utilizado possivelmente muito superior às deformações que seriam geradas em um concreto com agregado contaminado. Contudo, a análise dos esforços gerados, mesmo que menores para o concreto, é interessante sob o ponto de vista da análise comportamental da estrutura.

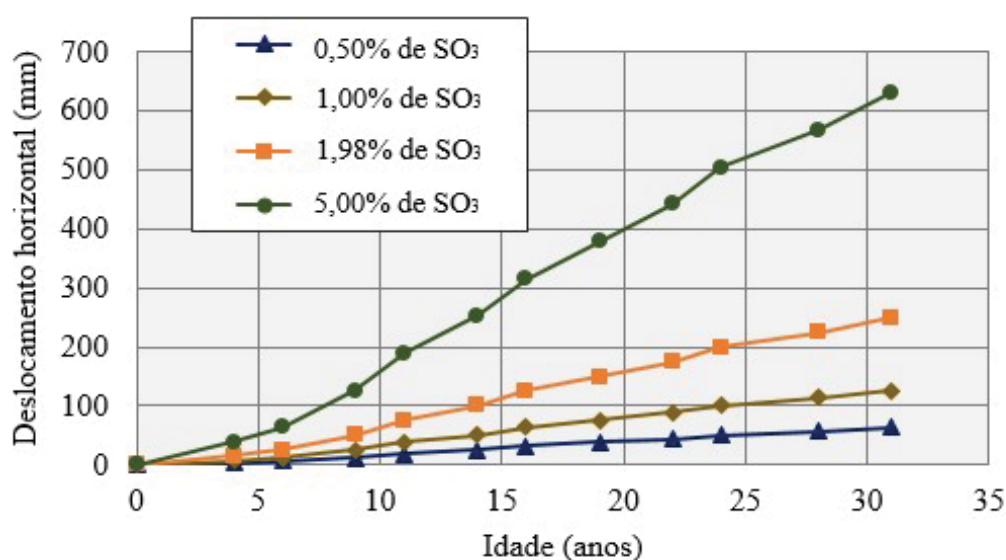
Observa-se que o modelo C (1,0% de SO₃), apesar da contaminação em 1,0%, sofreu a menor expansão entre as séries contaminadas na condição de ciclo. Assim sendo, para essa condição, os maiores esforços foram encontrados nas séries SO₃ 0,5% e SO₃ 5,0%. O mesmo não ocorreu para a condição submersa aerada, na qual as expansões observadas foram proporcionais aos teores de contaminação empregados. A diferença comportamental observada entre as condições de exposição

estudadas pode ser explicada pela variabilidade gerada na condição de ciclo, sendo a condição submersa aerada mais controlável.

Afim de avaliar as duas condições de exposição adotadas neste estudo foi realizada a análise comparativa entre as curvas de deslocamentos horizontais ao longo do tempo, obtidas nos modelos numéricos, com a curva de deslocamento horizontal real apresentada no estudo de Campos *et al.* (2018). Cabe destacar que todos os deslocamentos horizontais apresentados são deslocamentos a montante, uma vez que todas as curvas se referem a concretos contaminados.

Para tal, foram obtidos os dados da curva de Campos *et al.* (2018), considerando a contaminação citada no trabalho de 1,98% de SO_3 . A partir da curva principal (1,98% de SO_3) foram obtidas outras três curvas proporcionais (0,5%; 1,0% e 5,0% de SO_3). As três curvas foram obtidas considerando que a deformação se comporta linearmente em função do teor de contaminação estudado, informação essa obtida no trabalho de Campos (2012) e também observada neste trabalho, no item 5.4.1. Assim sendo, a FIGURA 95 apresenta as quatro curvas base adotadas para essa análise (1,98% de SO_3 – curva real de deslocamento horizontal –; 0,5%, 1,0% e 5,0% – curvas proporcionais a curva real, considerando o comportamento linear em função do teor de contaminação).

Figura 95. Curvas base de deslocamentos horizontais ao longo do tempo nos níveis de contaminação 0,5%, 1,0%, 1,98% e 5,0% de SO_3 .



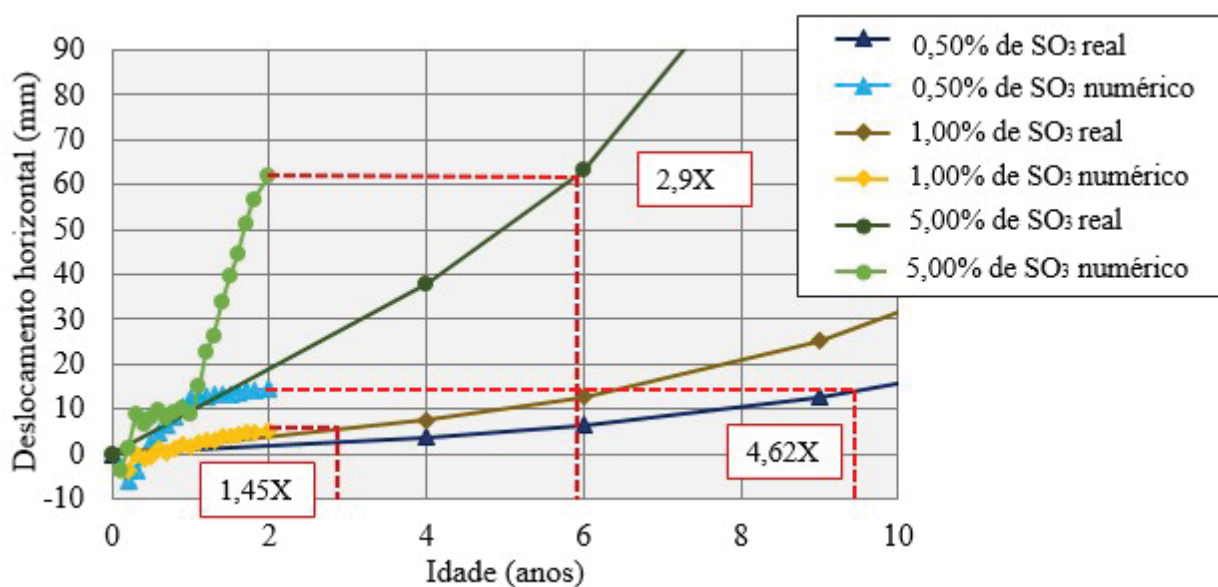
As três curvas proporcionais à real foram comparadas às curvas obtidas nos modelos numéricos deste estudo. Contudo, há uma limitação para a análise, uma vez que os deslocamentos horizontais obtidos nesse estudo são consequências das variações dimensionais de pastas, não de concretos, como observado por Campos *et al.* (2018). Sendo assim, a análise realizada levou em conta

que a deformação observada no modelo numérico por si só já estaria sendo majorada, pela diferença mecânica entre os materiais avaliados.

As FIGURAS 96 e 97 apresentam às três curvas obtidas por meio dos dados de Campos *et al.* (2018) e as três curvas obtidas nesse estudo, para os três teores de contaminação estudados (0,5%, 1,0% e 5,0%), nas duas condições de exposição estudadas.

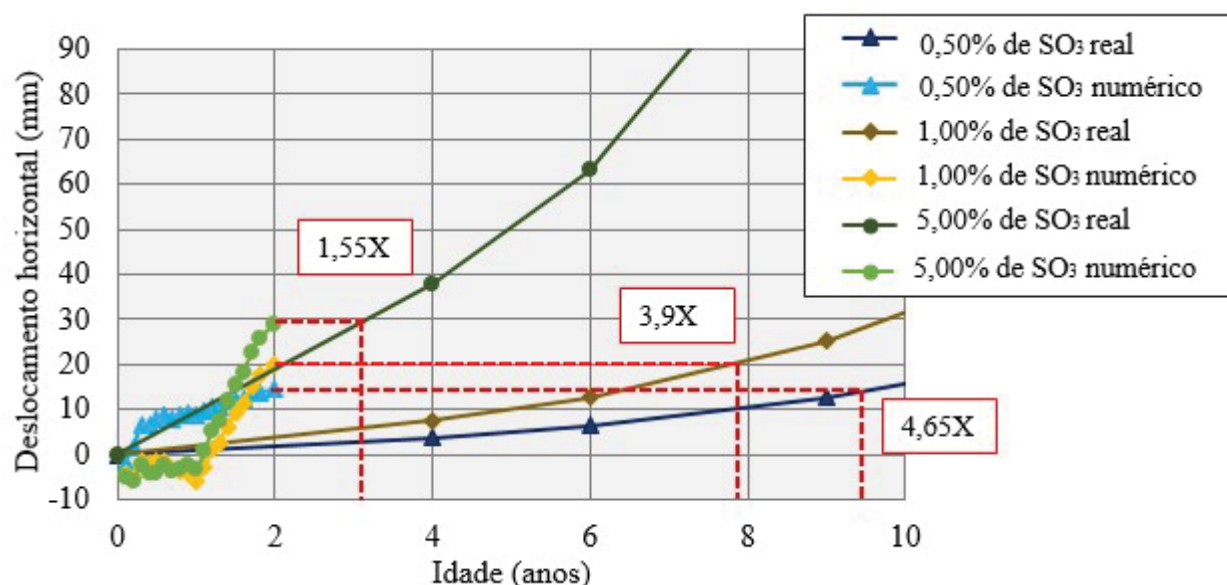
Nota-se, para a condição de ciclo de molhagem e secagem, que a curva de deslocamento horizontal obtida na análise numérica da série 0,5% de SO₃ superou as deformações da série 1,0% de SO₃. Esse comportamento difere do comportamento linear e proporcional entre a deformação e teor de contaminação, apontado por Campos (2012) e neste estudo. Contudo, as menores expansões na condição de ciclo para a série contaminada em 1,0% fizeram com que esta deformasse menos, na análise numérica, do que a série de 0,5% de contaminação.

Figura 96. Análise comparativa dos dados reais de Campos *et al.* (2018) e os dados numéricos obtidos, na condição de ciclo de molhagem e secagem.



Já a condição submersa aerada indicou um comportamento proporcional entre a deformação e teor de contaminação, já que as curvas obtidas, na ordem decrescente, foram: 5,0% de SO₃, 1,0% de SO₃ e 0,5% de SO₃.

Figura 97. Análise comparativa dos dados reais de Campos *et al.* (2018) e os dados numéricos obtidos, na condição submersa aerada.



Na condição de ciclo de molhagem e secagem o deslocamento observado entre as curvas real e numérico da série de maior contaminação (5,0% de SO₃) indicou que o processo adotado neste estudo acelerou o deslocamento na ordem de 2,9X. A aceleração no processo pode ser explicada pelas variações dimensionais serem obtidas das pastas cimentícias e também pelos métodos de exposição adotados, neste caso, o ciclo de molhagem e secagem.

Para as séries de menores contaminações (0,5% e 1,0% de SO₃) não se obteve um fator de aceleração proporcional a contaminação empregada, sendo a série com 0,5% de contaminação a responsável pelo maior fator, igual a 4,62X, e a série de 1,0% de contaminação a responsável pelo menor fator, 1,45X.

Na condição submersa aerada observou-se um fator menor para a série de 5,0% de contaminação, igual a 1,55X, indicando então que a condição submersa aerada acelerou menos o processo do que a condição de ciclo, para a série de maior contaminação.

A série com 1,0% de contaminação teve um aceleração maior na condição submersa aerada que do que na condição de ciclo, sendo o fator igual a 3,9. Já a série de 0,5% de contaminação apresentou o fator de aceleração de 4,65X na condição submersa.

O fato dos resultados não apontarem para uma mesma tendência decorre da variabilidade já observada nos dados experimentais, uma vez que estes foram dados de entrada para o modelo numérico. Contudo, a análise realizada permitiu a comparação com uma estrutura real, indicando comportamentos de deslocamentos muito semelhantes ao observado em campo.

8.4.CONCLUSÕES

As análises numéricas realizadas nessa etapa auxiliaram no entendimento comportamental de uma estrutural real, permitindo a aplicação dos dados obtidos experimentalmente. Além disso, os resultados obtidos nessa etapa permitiram inferir que:

- O modelo aplicado mostrou resultados satisfatórios para análise de estruturas reais que sofram deformações devido as reações oriundas do ataque interno de sulfatos;
- Todas as séries contaminadas, nas quais foram aplicadas expansões na face de análise, o deslocamento da estrutura ocorreu no sentido da montante, diferente do observado para a série referência, na qual foram aplicadas retrações;
- Os acréscimos dos esforços internos ocorreram principalmente devido à restrição da expansão da face superior;
- Para as séries contaminadas, nas quais foram empregadas as expansões, houve inversão do comportamento estrutural da barragem, uma vez que o deslocamento ocorreu no sentido de montante, comprimindo essa face e gerando esforços de tração consideráveis na região central, logo abaixo da faixa de aplicação da expansão causada pela RSI;
- A série de maior contaminação foi a que apresentou as maiores tensões, sendo elas geradas pelas maiores variações dimensionais aplicadas no modelo;
- A análise comparativa com os dados reais de Campos *et al.* (2018) permitiu o apontamento de fatores de aceleração entre os deslocamentos reais com os deslocamentos numéricos obtidos a partir de dados experimentais;
- A série de 5,0% de contaminação apresentou um maior coeficiente de aceleração para a condição de ciclo de molhagem e secagem (2,9X), quando comparado a condição submersa aerada (1,55X), indicando a primeira como mais favorável ao ataque, neste nível de contaminação;
- A série de 0,5% de contaminação superou a série de 1,0% de contaminação em termos de deslocamentos horizontais e, consequentemente, nos fatores de aceleração obtidos, na condição de ciclo de molhagem e secagem. Isso se deve ao fato da última ter apresentado expansões menores nesta condição e assim, ter resultado em menores deformações na análise numérica;
- As variações dimensionais aplicadas no modelo, por serem obtidas por ensaio em pasta, possivelmente são superiores às observadas em concretos de estruturas reais, por este motivo sugere-se o monitoramento da variação dimensional em concretos contaminados para a validação do modelo numérico;

- Notou-se um caráter conservador para as condições de aceleração adotadas neste estudo, ciclo de molhagem e secagem e submersa aerada, visto que, para ambas as condições, os deslocamentos observados foram superiores aos reais.

9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo apresentado permitiu a análise do ataque interno de sulfatos por meio de diferentes materiais, agregados, pastas e concretos contaminados. Mesmo que já abordado por outros autores, nota-se neste estudo que algumas variáveis analisadas ligadas ao ataque interno de sulfatos ainda não são totalmente compreendidas.

O estudo de oxidação dos agregados identificou técnicas capazes de diferenciar a contaminação presente nestes. Assim sendo, ensaios mais rápidos e de menores custos, como é o caso do ensaio de pH e condutividade elétrica, poderiam ser utilizados, com as devidas restrições, em substituição de ensaios mais complexos, como é o caso da petrografia. Destaca-se ainda, que para uso dos dados, devem ser analisadas as variáveis de granulometria e composição química dos agregados avaliados.

O estudo em pastas indicou variações mecânicas, em idades superiores a 360 dias de idade, para a série de maior contaminação, sendo isso confirmado nos ensaios de variação dimensional, porosidade, DRX e MEV. Até o período estudado (720 dias) não foram encontradas evidências de prejuízos mecânicos para as séries de menores contaminações (0,5% e 1,0%).

O estudo em concretos também evidenciou o prejuízo mecânico da série de maior contaminação, sendo de 40% de redução, com relação a série referência, na condição de ciclo de molhagem e secagem. Ainda no estudo de concretos foi possível apontar a maior susceptibilidade da série de maior contaminação ao fenômeno de corrosão, tanto no ensaio de densidade de corrente de corrosão, como no de potencial de corrosão.

Por fim, a análise numérica do estudo permitiu o estudo comparativo entre deslocamentos horizontais de uma barragem real aos dados numéricos obtidos por meio dos dados experimentais. Notou-se comportamentos semelhantes ao observado em campo, como a deformação a montante para as séries de maior contaminação, confirmando a validade da análise.

Levando em consideração os ensaios realizados e o período estudado notou-se que o uso de agregados com a presença de 0,5% e 1,0% de SO_3 não trouxe prejuízo às propriedades dos compostos cimentícios. Desta forma, destaca-se que a atual norma brasileira de agregados (NBR 7211, 2009) apresenta um teor limite conservador, podendo este ser aumentado sem que haja prejuízo na durabilidade dos compostos.

A presente pesquisa, em paralelo a outros trabalhos desenvolvidos dentro do grupo de pesquisa, possibilitou a publicação de alguns trabalhos em periódicos, sendo eles:

- CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F.; BRAGA, V. S.; HOPPE FILHO, J.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; OLIVEIRA, I. C. Reação Sulfática Interna (RSI) como degradação de matriz cimentícia: Comportamento de pastas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfato. **In: Revista ALCONPAT**, v. 7, pp. 119-134, 2016.
- GOTO, H.; BRAGA, V. S.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; OLIVEIRA, I. C. Physicochemical evaluation of oxidation of diabase aggregates with sulfide minerals: influence of particle size, pH of the medium and pyrite concentration. **In: Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v.1, 2016.
- CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F.; BRAGA, V. S.; HOPPE FILHO, J.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; OLIVEIRA, I. C. Internal attack by sulphates in cement pastes and mortars dosed with different levels of pyrite. **In: Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v.2, 2017.
- SOUZA, L. R. A.; MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; CAPRARO, A. P. B. Electrochemical chloride extraction: Efficiency and impact on concrete containing 1% of NaCl. **In: Construction and Building Materials**, v. 145, pp. 435-444, 2017.
- CAPRARO, A. P. B.; FRANDOLOSO, J. C. P.; MEDEIROS, M. H. F.; PORTELLA, M. D. G.; PORTELLA, K. F.; GODKE, B.; OLIVEIRA, I. Avaliação de ensaios não destrutivos para a detecção de concretos dosados com diferentes teores de contaminação por íons sulfeto. **In: Revista Técnico-Científica do CREA-PR**. Ed. Especial, set, 2017.
- PINKOSKI, I. M.; OLIVEIRA, T. A.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F. Efeito da adição de sílica de casca de arroz na passivação de aço inserido em concreto. **In: Revista Técnico-Científica do CREA-PR**. Ed. Especial, ago, 2018.
- GODINHO, J. P.; OLIVEIRA, R. L. N.; CAPRARO, A. P. B.; RÉUS, G. C.; MEDEIROS, M. H. F. Influência da idade de cura do concreto e das dimensões dos corpos de prova na velocidade de pulso ultrassônico, resistividade elétrica e resistência à compressão axial. **In: Revista Técnico-Científica do CREA-PR**. Ed. Especial, ago, 2018.
- CAPRARO, D. F. A.; CAPRARO, A. P. B.; ARGENTA, M. A.; MEDEIROS, M. H. F. Influence of the shape and size of mortar specimens in compression tests: experimental and numerical evaluation. **In: IBRACON structures and materials journal**, v.12, pp. 429-444, 2019.
- BERENGUER, R. A.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F.; CARNEIRO, A. M. P.; OLIVEIRA, R. A. Sugar Cane Bagasse Ash as a partial substitute of Portland cement: effect on mechanical properties and emission of carbon dioxide. **In: Journal of Materials and Civil Engineering - ASCE**. (EM ANDAMENTO).
- CAPRARO, A. P. B.; DE PAULA, P. A. A.; DA SILVA, R. F.; RÉUS, G. C.; MEDEIROS, M. H. F. Estudo da previsão da vida útil de uma estrutura em concreto armado: Consideração da carbonatação. **In: Revista de Engenharia Civil IMED**. (EM ANDAMENTO).
- BRAGA, V. S.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F.; GOBBI, A.; CAVALARO, S. H. P. Contribution to the study of oxidation in aggregates containing mineral sulfides in the form of pyrite. **In: Construction and Building Materials**. (EM ANDAMENTO).
- CAPRARO, A. P. B.; HOPPE FILHO, J.; MEDEIROS, M. H. F. Influence of the sulfate attack (ISA) in the cement pastes microstructure and compressive strength: contamination by pyrite. **In: Construction and Building Materials**. (EM ANDAMENTO).
- CAPRARO, A. P. B.; MACIOSKI, G.; MEDEIROS, M. H. F. Effect of aggregate contamination with pyrite on the development of reinforcement corrosion in concrete. **In: Construction and Building Materials**. (EM ANDAMENTO).

- CAPRARO, A. P. B.; CHEREMETA, M. A.; GONÇALVES, M. P. G.; MEDEIROS, M. H. F. Influence of the cement type and water/cement ratio in concretes exposed in sewage treatment plants. **In: Journal of Materials and Civil Engineering - ASCE.** (EM ANDAMENTO).
- CAPRARO, A. P. B.; CAPRARO, D. F. A.; MEDEIROS, M. H. F. Numerical analysis by means of experimental data of concretes contaminated by sulphides. **In: Computer modeling in engineering & sciences.** (EM ANDAMENTO).

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELATIF, A.; OZBOLT, J.; GAMBARELLI, S. 3D finite element modelling of corrosion of lap splice joints in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 169, pp. 124-131, 2018.

AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; CÁNOVAS, M.F.; SALLA, J.M. **Diagnóstico de daños y reparación de obras hidráulicas de hormigón**. Madrid, Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 1996.

ALVES, H. G.; NERI, K. D.; FERREIRA, P. R. R.; VILAR, E. O.; MEIRA, G. R. Aplicação da técnica de polarização linear para detectar corrosão em concreto armado atacados por SO_4^- e Cl^- . **Revista de Química Industrial**, pp. 18-23, 2012.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **Guide to Durable Concrete**. Detroit – USA, 1991. (ACI 201)

_____. **ASTM G1**: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens. West Conshohocken, 2011.

_____. **ASTM G57**: Standard method for field measurement of soil resistivity using the Wenner Four-Electrode Method. Philadelphia, 2012.

_____. **ASTM C876**: Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. Philadelphia, 2015.

ALONSO, C.; ANDRADE, C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. **Construction and Building Materials**, v. 10, pp. 315-328, 1996.

ANDRADE, C.; ALONSO, C. Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. **Materials and Structures**, v. 37, n. 9, pp. 623-643, 2004.

ANDRADE, C.; GONZALEZ, J. A. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. **Materials and Corrosion**, v. 29, pp. 515–519, 1978.

ANDRADE, C.; MARTÍNEZ, I. Calibration by gravimetric losses of electrochemical corrosion rate measurement using modulated confinement of the current. **Materials and Structures**, v 38, pp.833-841, 2005.

ANDRADE, J. J. O. **Contribuição à previsão da vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão de armaduras: iniciação por cloretos**. Tese de Doutorado apresentada a Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2001.

ANDRADE, C.; BUJÁK, R. Effects of some mineral additions to Portland cement on reinforcement corrosion. **Cement and Concrete Research**, v. 53, pp. 59-67, 2013.

ARAUJO, G. S. **La reacción sulfática de origen interno em presas de hormigón. Propuesta metodológica de análisis**. Tesis Doctoral Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2008.

ARAUJO, A. **Estudo de corrosão em estruturas de concreto**. Instituto de pesquisas tecnológicas. Rio de Janeiro, 2013.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. **UNE 83988-2: Durabilidad del hormigón – determinación de la resistividad – Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner**. AENOR, Madrid, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733: Cimento Portland de alta resistência inicial**. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 5736: Cimento Portland pozolânico**. Rio de Janeiro, 1999.

_____. **NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica**. 2001.

_____. **NBR NM 46: Agregados – Determinação do material fino que passa através da peneira 75 µm, por lavagem**. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM 248:** Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 13276:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 13279:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR NM 45:** Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

_____. **NBR NM 52:** Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 9917:** Agregados para concreto – Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 7211:** Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 8802:** Concreto endurecido – Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro, 2013.

_____. **NBR 6118:** Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 13583:** Cimento Portland – Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de Sódio. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 5738:** Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 5739:** Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR 16697:** Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR 8802: Concreto endurecido – Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica.** Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. XP P18-540. **Granulats – Définitions, conformité, spécifications.** Paris, 1997.

AYORA, C.; CHINCHÓN, S.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. Weathering of iron sulfides and concrete alteration: thermodynamic model and observation in dams from Central Pyrenees, Spain. **Cement and Concrete Research**, v. 28, pp. 1223-1235, 1998.

BATISTA, D. G. **Investigação da deterioração de concretos de UHEs por reações com agregados.** Dissertação apresentada à Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2013.

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção.** Rio de Janeiro: Ed. LTC, 1994, 5ª edição v.2

BERARD, J.; ROUX, R.; DURAND, M. Performance of concrete containing a variety of black shale. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 2, pp. 58-65, 1974.

BICZÓK, I. **Concrete Corrosion and Concrete Protection.** Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1972.

BRANDÃO, A. M. S.; PINHEIRO, L. M. **Qualidade e durabilidade das estruturas de concreto armado: aspectos relativos ao projeto.** Cadernos de Engenharia de Estruturas, Universidade de São Paulo, São Carlos, n. 8, p.1-25, 1999.

BRITISH STANDARD. **BS 203: Testing concrete. Recommendations for measurement of velocity of ultrasonic pulses in concrete.** 1986.

BRITISH STANDARD. **CP 110-1: Code of practice for the structure use of concrete. Design materials and workmanship.** 1972.

BROOMFIELD, J. P; RODRIGUEZ, J.; ORTEGA, L. M.; GARCIA, A. M. **Corrosion rate measurements in reinforced concrete structures by a linear polarization device.** Weyers R. E.

(ed). Philip D. Cady Symposium on Corrosion of Steel in Concrete. American Concrete Institute, 1994.

BULATOVÍČ, V.; MELESEV, W.; RADEKA, M.; VLATIMIR, R.; LUKIC, I. Evaluation of sulfate resistance of concrete with recycled and natural aggregates. **Construction and Building Materials**, v.152, pp. 614-631, 2017.

CABRERA, J. G. Deterioration of concrete due to reinforcement steel corrosion. **Cement e Concrete Composites**, v. 18, pp. 47-59, 1996.

CAMPOS, A. **Análisis numérico de presas de hormigón bajo acciones expansivas**. Tesis doctoral. Universitat Politecnica de Catalunya, 2012.

CAMPOS, A.; LÓPEZ, C. M.; AGUADO, A. Diffusion-reaction model for the internal sulfate attack in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 102. pp. 531-540, 2016.

CAMPOS, A.; LÓPEZ, C. M.; BLANCO, A.; AGUADO, A. Effects of an internal sulfate attack and an alkali-aggregate reaction in a concrete dam. **Construction and Building Materials**, v. 166. pp. 668-683, 2018.

CAPRARO, A. P. B. **Mudanças nas propriedades microestruturais e mecânicas de pastas e argamassas dosadas com diferentes teores de contaminação por sulfetos**. Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

CARMONA, T. G. **Modelos de previsão da despassivação das armaduras em estruturas de concreto sujeitas a carbonatação**. Dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

CASANOVA, I.; AGUADO, A.; AGULLÓ, L. Aggregate Expansivity due to sulfite oxidation. Physico-chemical modeling of sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 27. Nº 11. p.1627-1632. 1997.

CASCUDO, O. **O Controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas**. São Paulo: Pini, 1997.

CEMIG. **Comportamento dos Concretos e das Caldas de Injeção em presença de Rochas Sulfetadas**. Projeto de Pesquisa P&E0122. UHE Irapé. 2007.

CENTURIONE, S. L.; KIHARA, Y.; BATTAGIN, A. F. Durabilidade de concreto submetido a ataques de íons sulfato. **Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. João Pessoa, 2003.

CHINCHON, J. S.; SOLER, L. A.; QUEROL, X. Determination of pyrrhotite occurring in aggregates by X RAY fluorescence. **Cement and Concrete Research**, v. 20, pp. 394-397, 1990.

CHINCHÓN-PAYÁ, S.; AGUADO, A.; CHINCHÓN, S. A comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions. **Engineering Geology**, v. 127, pp. 75-80. 2012.

CLARK, S. M.; COLAS, B.; KUNZ, M.; SPEZIALE, S.; MONTEIRO, P. J. M. Effect of pressure on the crystal structure of ettringite. **Cement and Concrete Research**, v. 38, pp. 19-26, 2008.

COLLEPARDI, M. A. Damage by delayed ettringite formation – a holistic approach and new hypothesis. **Concrete International**, v. 21, pp. 69-74, 1999.

COLLEPARDI, M. A state of the review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, pp. 401-407, 2003.

COMITÉ EURO-INTERNACIONAL DU BÉTON - CEB. **Diagnosis and assessment of concrete structures**. Lausanne, 1989.

CORRÊA, A. F.; VIANA, M.; CORRÊA, M. F. Recuperação da Barragem do Rio Descoberto. **Revista PINI WEB**. (2003).

COUTINHO, J.S. **Ataque por Sulfatos**. Faculdade de Engenharia do Porto (FEUP). Portugal, 2001.

CUNHA, A. M. Q.; HELENE, P. R. L. **Despassivação das armaduras de concreto por ação da carbonatação**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.

CZEREWKO, M. A.; CRIPPS, J. C. **Sources of sulfur species – Identification and quantification. Thaumasite and other forms of concrete deterioration and protection.** Halifax Hall: University of Sheffield, 1999,

DEMIR, I.; GUZELKUCUK, S.; SEVIM, O. Effects of sulfate on cement mortar with hybrid pozzolan substitution. **Engineering Science and Technology**, v. 21, pp. 275-283, 2018.

DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG. **DIN: 4226. Aggregates for mortar and concrete – Part 100: Recycled aggregates.** 2002.

DIVET, L. Activite´ sulfatique dans les be´tons, conse´cutive a` l'oxydation des pyrites contenues dans les aggre´gats, Synthe`se bibliographique, Bull. Lab. **Ponts Chausse´es**, v. 201 pp. 45– 63, 1996.

DUART, M. A. **Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza volante de casca de arroz residual sem beneficiamento.** Dissertação apresentada  Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2008.

ELETROBRAS. **Manual de diretrizes da Eletrobrás.** Rio de Janeiro, 2000.

ELMOATY, A. M. Four-years carbonation and chloride induced steel corrosion of sulfate-contaminated aggregates concrete. **Construction and Building Materials**, v. 163, pp. 539-556, 2018.

FIGUEIREDO, E. P.; MEIRA, G. **Corrosin de armadura de estructuras de hormigón.** Boletn Técnico Alconpat Internacional, 2013.

FIORUCCI, A. R. BENEDETTI FILHO, E. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aqutico. **Revista química nova na escola.** Vol. 25.Novembro, 2005.

FREIRE, L.; NVOA, X. R.; MONTEMOR, M. F.; CARMEZIM, M. J. Study of passive films formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials. **Materials Chemistry and Physics.** v. 114, pp. 962-972, 2009.

GAO, J.; Yu, Z.; SONG, L.; WANG, T.; WEI, S. Durability of concrete exposed to sulfate attack under flexural loading and drying–wetting cycles. **Construction and Building Materials**, v. 39, pp. 33-38, 2013.

GARCÉS, P.; ANDIÓN, L. G.; DE LA VARGA, I.; CATALÁ, G.; ZORNOZA, E. Corrosion of steel reinforcement in structural concrete with carbon material addition. **Corrosion science**, v. 49, n. 6, pp. 2557-2566, 2007.

GENOVÉS, V.; VARGAS, F.; GOSÁLBEZ, J.; CARRIÓN, A.; BORRACHERO, M. V.; PAYÁ, J. Ultrasonic and impact spectroscopy monitoring on internal sulphate attack of cement-based materials. **Materials and Design**, v.125, pp. 46-54, 2017.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 1996. 345 p. ISBN 8521610556.

GLASSER, P. F.; MARCHAND, J.; SAMSOM, E. Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. **Cement and Concrete Research**. v. 2, pp. 226-246. 2008.

GODINHO, J. P.; OLIVEIRA, R. L. N.; CAPRARO, A. P. B.; RÉUS, G. C.; MEDEIROS, M. H. F. Influência do formato dos corpos de prova e da idade de cura nas leituras de velocidade de ultrassom, resistividade elétrica e resistência à compressão axial. **In: 3º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções**. Curitiba, 2018.

GOMIDES, M. J.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. **Investigação da expansão em laboratório de concretos contendo agregados com sulfetos**. IV Citenel – Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica. Florianópolis, Brasil, 2007.

GOMIDES, M. J. **Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto**. Tese de Doutorado Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

GONG, J.; CAO, J.; WANG, Y. Effects of sulfate attack and dry-wet circulation on creep of fly-ash slag concrete. **Construction and Building Materials**, v.125 pp.12-20, 2016.

GONI, S.; ANDRADE, C. Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 4, pp. 525-539, 1990.

GONZALEZ, J. A.; FELIUS, S.; RODRIGUEZ, P.; RAMIREZ, E.; ALONSO, C.; ANDRADE, C. Some questions on the corrosion of steel in concrete—Part I: when, how and how much steel corrodes. **Materials and structures**, v. 29, n. 1, pp. 40, 1996.

GOTO, H.; BRAGA, V. S.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; OLIVEIRA, I. C. Physicochemical evaluation of oxidation of diabase aggregates with sulfide minerals: influence of particle size, pH of the medium and pyrite concentration. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v.1, 2016.

GOTO, H. **Tendência à oxidação de agregados com sulfetos e mudanças provocadas nas propriedades físicas de testemunhos de CCR**. Dissertação mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

GOWERS, K. R.; MILLIARD, S. G. Measurement of concrete resistivity for assessment of corrosion severity of steel using Wenner technique. **ACI Materials Journal**, v. 96, pp. 536-541, 1999.

GRANT, M. R.; SKALNY, J. P. A comparison of vibrated mortar and concrete cube test methods and variability in cube strength development. **Cement and Concrete Research**, v. 16, pp. 561-568. United States, 1986.

GUIRGUIS, B.; SHEHATA, M. H. A new screening test to evaluate the presence of oxidizable sulphide minerals in coarse aggregates. **Construction and Building Materials**, v.154, pp. 1096-1104, 2017.

HASPARYK, N. P.; MUNIZ, F. C.; ARMELIN, J. L.; NASCIMENTO, J. F. F.; SANTOS, M. C.; BITTENCOURT, R. M.; ANDRADE, W. P.; CARASEK, H.; CASCUDO, O.; MINICUCCI, L. Contribuição ao estudo da influência de sulfetos presentes no agregado nas propriedades e durabilidade do concreto. **In: 44º Congresso Brasileiro de Concreto**. IBRACON. Belo Horizonte, 2002.

HASPARYK, N. P.; MUNIZ, F. C.; ANDRADE, M. A. S.; GOMIDES, M. J.; BITTENCOURT, R. M.; CARASEK, H. **A deterioração de estruturas de concreto contendo agregados com sulfetos**. Simpósio Epusp sobre Estruturas de Concreto. (2003)

HASPARYK, N. P.; GOMIDES, M. J.; SIGNINI, R.; SILVA, H. H. A. B.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. Metodologias empregadas na investigação do teor de sulfetos. **In: III Citenel – Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica**. Florianópolis, Brasil, 2005. (a)

HASPARYK, N. P.; NASCIMENTO, J. F. F.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M.; ANDRADE, W. P. Estudos de laboratório com concreto contendo agregados obtidos a partir de rocha com sulfetos. **In: 47º IBRACON – Congresso Brasileiro do concreto**. Olinda, Brasil, 2005. (b)

HAUFE, J.; VOLLPRACHT, A. Tensile strength of concrete exposed to sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 116, pp. 81-88, 2019.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. 248 p. Tese (Tese) — Universidade de São Paulo, 1993.

HELENE, P. **Introdução da vida útil no projeto das estruturas de concreto NB/2001**. Workshop sobre durabilidade das construções. Novembro. São José dos Campos, 2001.

HELENE, P. R. L. **Manual de Reparo, Proteção e Reforço de Estruturas de Concreto**. 1ª. ed. São Paulo: Multipla, 2003. 718 p.

HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E. TANAKA, R. S.; MEDEIROS, M. H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG). **Revista Matéria**, v. 22, 2017.

HUET, B.; L'HOSTIS, V.; MISERQUE, F.; IDRISSE, H. Electrochemical behavior of mild steel in concrete : Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution. **Electrochimica Acta**, v. 51 pp. 172-180, 2005.

HUTCHEON, I. The potential role of pyrite oxidation in corrosion and reservoir souring. **Journal of Canadian Petroleum Technology**. Jan. 1998

IROH, J. O.; SU, W. Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. **Electrochimica acta**, v. 46, n. 1, pp. 15-24, 2000.

ISAIA, G. C. **Efeito de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo com vistas à corrosão da armadura**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

ITAMBÉ. **Treinamento de mão-de-obra para construção civil**. Curitiba, 2008.

JACKSON, S., SLEIGH, A. Resettlement for China's three gorges dam: socioeconomic impact and institutional tensions. **Electronic Letters**, v. 33, pp. 223–241, 2000.

JANZEN, M. P., NICHOLSON, R. V.; SCHARER, J. N. Pyrrhotite reactions kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, p. 1511-1522, 2000.

JIANG, L.; NIU, D. Study of deterioration of concrete exposed to different types of sulfate solutions under drying-wetting cycles. **Construction and Building Materials**, v. 117, pp. 88-98, 2016.

JONKMAN, S. N.; BOCKARJOVA, M.; KOK, M.; BERNARDINI, P. Integrated hydrodynamic and economic modelling of flood damage in the Netherlands. **Ecological Economics**, v 66 (1), pp. 77–90, 2008.

KATSIOTI, M.; PATSIKAS, N.; PIPILIKAKI, P.; KATSIOTIS, N.; MIKEDI, K.; CHANIOTAKIS, M. Delayed ettringite formation (DEF) in mortars of white cement. **Construction and Building Materials**, v.25, pp. 900-905, 2011.

KIM, J. J.; RAHMAN, M. K.; AL-MAJED, A. A.; AL-ZAHRANI, M. M.; TAHA, M. M. R. Nanosilica effects on composition and silicate polymerization in hardened cement paste cured under high temperature and pressure. **Cement and Concrete Research**, v. 43, pp. 78-85, 2013.

KOGA, G. Y.; ALBERT, B.; ROCHE, V.; NOGUEIRA, R. P. A comparative study of mild steel passivation embedded in Belite-Ye'elimite-Ferrite and Portland cement mortars. **Electrochimica Acta**, v. 261, pp.66-77, 2018.

LACAZ, F. A. C.; PORTO, M. F. S.; PINHEIRO, T. M. M. Tragédias brasileiras contemporâneas: o caso do rompimento da barragem de rejeitos de Fundão/Samarco. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 42, 2016.

LIMA, M. G. **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2005.

LIMA, A. L. C. **Influência da Presença de sulfetos na implantação da UHE Irapé – Vale do Jequitinhonha – Minas Gerais**. Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.

LIU, G.; ZHANG, Y.; NI, Z.; HUANG, R. Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution. **Construction and Building Materials**, v. 115, pp. 1-5, 2016.

LIU, W.; HUANG, R.; FU, J.; TANG, W.; DONG, Z.; CUI, H. Discussion and experiments on the limits of chloride, sulphate and shell content in marine fine aggregates for concrete. **Construction and Building Materials**, v. 159, pp. 725-733, 2018.

LÜBECK, A. **Resistividade elétrica de concretos de cimento Portland branco e elevados teores de escória de alto forno**. Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2008.

LUGG, A.; PROBERT, D. Mundic-type problems: a building material catastrophe. **Construction and Building Materials**, v. 10, pp. 467-474, 1996.

MEDEIROS, M. H. F. **Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção superficial frente à ação de íons cloreto**. Tese de Doutorado apresentada a Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

MEDEIROS, M. H. F.; BALBINOT, G. B.; HELENE, P. Inspeção em prédios no Rio de Janeiro: corrosão em pilares. **Concreto & Construções**. n. 57, pp. 58-66, 2010.

MEDEIROS, M. H. F.; ANDRADE, J. J. O.; HELENE, P. **Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto**. Concreto: Ciência e Tecnologia – IBRACON. 2011.

MEDEIROS, M. H. F.; KNUUTILA, M.; PEREIRA, E.; HELENE, P. Inspection of Buildings in Rio de Janeiro-Brazil: Proving the greater tendency of corrosion at the base of reinforced concrete columns using potential corrosion technique. **American Journal of Engineering Research (AJER)**, v. 2, pp. 102-112, 2013.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G.; MEDEIROS, M. H. F.; REAL, L. V. Investigação da resistência à compressão e da resistividade elétrica de concretos com diferentes tipos de cimento. **Revista Alconpat**, v. 4, pp. 116-128, 2014.

MONTES, F.; VALAVALA, S.; HASELBACH, L. M. A new test method for porosity measurements of Portland Cement Pervious Concrete. **Journal of ASTM International**, v. 02, pp. 1-13, 2005.

MORENO, M.; MORRIS, W.; ALVAREZ, M. G.; DUFFÓ, G. S. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: effect of carbonation and chloride content. **Corrosion Science**, v. 46, n. 11, pp. 2681-2699, 2004.

NAHALI, H.; DHOUIBI, L.; IDRISSE, H. Effect of phosphate based inhibitor on the threshold chloride to initiate steel corrosion in saturated hydroxide solution. **Construction and Building Materials**, v. 50, pp. 87-94, 2014.

OGIE, R. I.; HOLDERNESS, T.; DUNN, S.; TURPIN, E. Assessing the vulnerability of hydrological infrastructure to flood damage in coastal cities of developing nations. **Computers, environment and urban systems**, v. 68, pp. 97-109, 2018.

OLIVEIRA, I. C. **Análises de dados para a elaboração de diretrizes visando à detecção de sulfetos e sulfatos na composição de CCR**. Dissertação mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

OLIVEIRA, I.; CAVALARO, S. H. P.; AGUADO, A. New kinetic model to quantify the internal sulfate attack in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 43, pp. 95-104, 2013.

OLIVEIRA, I.; CAVALARO, S. H. P.; AGUADO, A. Evolution of pyrrhotite oxidation in aggregates for concrete. **Materiales e Construcción**, v. 64, 2014.

ORTOLAN, V.; MANCIO, M.; TUTIKIAN, B. Evaluation of the influence of the pH of concrete pore solution on the corrosion resistance of steel reinforcement. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**. p. 1-10. 2016.

OUYANG, W.; CHEN, J.; JIANG, M. Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 53, pp. 419 – 424, 2014.

PRADHAN, B. Corrosion behavior of steel reinforcement in concrete exposed to composite chloride-sulfate environment. **Construction and Building Materials**, v. 72, pp. 398-410, 2014.

PEREIRA, E.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; OLIVEIRA, I. C.; GODKE, B.; PORTELLA, K.F. Ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto contaminadas por pirita: Uma revisão da literatura. **In: 1º Congresso Brasileiro de Patologias das Construções**. Foz do Iguaçu, Paraná. 2014.

PEREIRA, E.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; OLIVEIRA, I. C.; PORTELLA, K.F.; OCHILISKI, L. M.; GODKE, B. Efeito do teor de substituição de areia por pirita nos resultados de ensaio acelerado de ataque por sulfatos conforme ABNT NBR 13583:2014. **In: Congresso internacional em reabilitação de construções**. Lisboa, 2015.

PEREIRA, E. **Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades**. Tese apresentada à Universidade Federal do Paraná (PIPE). Curitiba, 2015.

PINKOSKI, I. M.; OLIVEIRA, T. A.; CAPRARO, A. P. B.; MEDEIROS, M. H. F. Efeito da adição de sílica de casca de arroz na passivação de aço inserido em concreto. **In: 3º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções**. Curitiba, 2018.

POLDER, R. B. Chloride diffusion and resistivity testing of five concrete mixes for marine environment. **In: 1st RILEM workshop on Chloride Penetration into Concrete**, p. 9. France, 1995.

POSSAN, E.; DEMOLINER, C. A. Desempenho, durabilidade e vida útil das edificações: abordagem geral. **Revista Técnico-Científica CREA-PR**. v.1, 2013.

POURSAEE, A.; HANSSON, C. M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 7, p. 1127-1133, 2007.

PRUCKNER, F. **Corrosion and protection of reinforcement in concrete measurements as interpretation**. Thesis of Faculty of Natural Sciences and Mathematics. University of Vienna, 2001.

REIS, F. S. N. **Sobre a recuperação e reforço de estruturas de concreto armado**. Dissertação mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2001.

ROCHA, F. C. **Leituras de potencial de corrosão em estruturas de concreto armado: influência da relação água/cimento, da temperatura, da contaminação por cloretos, da espessura de cobrimento e do teor de umidade do concreto**. Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

RODRIGUES, A.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B.; DURAND, B. RIVARD, P.; SHEHATA, M. Mineralogical and chemical assessment of concrete damaged by the oxidation of sulfide-bearing aggregates: importance of thaumasite formation on reaction mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v.42, pp. 1336-1347, 2012.

RODRIGUES, A.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. A new accelerated mortar bar test to assess the potential deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 73, pp. 96-110, 2015.

ROQUE, J. A.; MORENO JUNIOR, A. L. Considerações sobre vida útil do concreto. **In: 1º Encontro Nacional de Pesquisa, Projeto e Produção em concreto Pré-moldado**. São Carlos, 2005.

SÁNCHEZ, M.; GREGORI, J.; ALONSO, M. C. ; GARCÍA-JARENO, J. J.; VICENTE, F. Anodic growth of passive layers on steel rebars is na alcaline médium simulating the concrete pores. **Electrochimica Acta**. v. 52 pp. 47-53, 2006.

SCRIVENER, K.; SKALNY, L. **International RILEM Workshop on internal sulfate attack and delayed ettringite formation**. RILEM, pp. 43-64, 2004.

SHAHEEN, F.; PRADHAN, B. Influence of sulfate ion and associated cation type on steel reinforcement corrosion in concrete powder aqueous solution in the presence of chloride ions. **Cement and Concrete Research**. v 91, pp. 73-86, 2017.

SIDOROVA, A.; VAZQUEZ-RAMONICH, E.; BARRA-BIZINOTTO, M.; ROA-ROVIRA, J. J.; JIMENEZ-PIQUE, E. Study of the recycled aggregates nature's influence on the aggregate-cement paste interface and ITZ. **Construction and Building Materials**, v.68, pp. 677-684. 2014.

SKALNY, J.; MARCHAND, J.; ODLER, I. **Sulfate Attack on Concrete**. Spon Press. p. 43 - 50. London, 2002.

SOARES, A. M.; VIANA, M.; CORRÊA, N. L. A.; CORRÊA, S. F.; CORRÊA, M. F.; ANDRIOLO, F. R. Rio Descoberto Dam: water supply system for Brasília city – Brazil – rehabilitation and performance. **In: Proceeding ICOLD 21st Congress on Large Dams**, Montreal, 2003.

SONG, H.; CHEN, J.; JIANG, J. An internal expansive stress model of concrete under sulfate attack. **Acta Mechanica Solica Sinica**, v. 29, 2016.

SOUZA, D. J. **Capacidade de adições minerais em mitigar o ataque por sulfatos de sódio e magnésio em argamassas de cimento Portland**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Construção Civil da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

SOUSA JÚNIOR, W. C.; REID, J.; LEITÃO, N. C. S. Custos e benefícios do complexo hidroelétrico Belo Monte: Uma abordagem econômico-ambiental. **Conservation Strategy Fund**, 2006.

SOUZA, V. C. M.; RIPPER, T. **Patologia, Recuperação e Reforço de Estruturas de Concreto**. São Paulo: Pini, 1998.

SPEAKMAN, S. A. **Profile Fitting for analysis of XRPD Data using HighScore Plus v3**. Center for materials science and engineering at MIT. Ano de acesso: 2019 (<http://prism.mit.edu/xray/4%20Profile%20Fitting%20for%20Quantitative%20Analysis.pdf>)

STANASZEK-TOMAL, E.; FIERTAK, M. Biological corrosion in the Sewage System and the Sewage Treatment Plant. **Procedia Engineering**, v. 161, pp.116-120, 2016.

STERN, M.; GEARY, A.L. Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. **Journal of the Electrochemical Society**, v.104, pp. 56-63, 1957.

SUN, X. H.; ZUO, X. B.; YIN, G. J.; JIANG, K.; TANG, Y. J. Electrochemical and microscopic investigation on passive behavior of ductile iron in simulated cement-mortar pore solution. **Construction and Building Materials**, v. 150, pp. 703-713, 2017.

SUN, S.; WU, K.; SHI, H.; ZHANG, L.; ZHANG, L. Effect of interfacial transition zone on the transport of sulfate ions in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 192, pp 28-37, 2018.

TAGNIT-HAMOU, A.; SARIC-CORIC, M.; RIVARD, P. Internal deterioration of concrete by the oxidation of pyrrhotite aggregates. **Cement and Concrete Research**, v. 35, pp. 99-107, 2005.

TRINDADE, D. S. **Patologia em estruturas de concreto armado**. Trabalho de conclusão de curso apresentado a Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul, 2015.

VAGHETTI, M. A. O. **Estudo da corrosão do aço, induzida por carbonatação, em concretos com adições minerais**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

VÁZQUEZ, E. Informe sobre la influencia dela presencia de pirita y de sus procesos degradativos em los materiales de construcción. **In: Relatório Técnico de Consultoria**, 1999.

VOLPI, E.; OLIVETTI, A.; STEFANONI, M.; TRASATTI, S. P. Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 736, pp. 38-46, 2015.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: O Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, pp. 757-767, 2009.

WANG, X.; PAN, Z.; SHEN, X.; LIU, W. Stability and decomposition mechanism of ettringite in presence of ammonium sulfate solution. **Construction and Building Materials**, v. 124, pp. 786-793, 2016.

WHITEHURST, E. A. **Evaluation of concrete properties from Sonic test**. 84 p. Detroit, American Concrete Institute, 1996.

WILLIAMSON, J.; ISGOR, O. B. The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar. **Corrosion Science**, v. 106, pp. 82-95, 2016.

YAN, X.; JIANG, L.; GUO, M.; CHEN, Y.; SONG, Z.; BIAN, R. Evaluation of sulfate resistance of slag contained concrete steam curing. **Construction and Building Materials**, v. 195, pp 231-237, 2019.

YANG, Y.; TAO, JI.; LIN, X.; CHEN, C.; YANG, Z. Biogenic sulfuric acid corrosion resistance of new artificial reef concrete. **Construction and Building Materials**, v. 158, pp. 33-41, 2018.

APÊNDICE A

Neste apêndice estão apresentadas as informações obtidas por meio da aplicação do teste estatístico de Tukey, com 95% de confiança.

O teste foi aplicado a fim de verificar as diferenças entre as séries estudadas de pastas e argamassas e entre as próprias séries em diferentes idades e diferentes condições de exposição ambientais.

Os resultados obtidos foram validados pelo Software ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) desenvolvido pelo Professor Francisco Silva da Universidade Federal de Campina Grande.

No Quadro A1 estão apresentados os valores de $q_{\alpha}(k, T - k)$, necessários ao cálculo da diferença máxima significativa (DMS), Equação A1.

$$DMS = q_{\alpha}(k, T - k) \times \sqrt{\frac{QME}{n}} \quad \text{Equação 1A}$$

Sendo:

$q_{\alpha}(n, T-n)$ é o valor Tabelado correspondente a amplitude total estudentizada em função do número de medições independentes (k), do número total de medições (T) e do grau de significância α ;

QME é o quadrado médio do resíduo do conjunto;

n é o número de repetições do tratamento.

A análise estatística tem por objetivo comparar a diferença das médias avaliadas com a diferença máxima significativa. Se a diferença entre as médias for maior, em módulo, à DMS, diz-se que as médias são estatisticamente diferentes, caso o contrário as médias podem ser consideradas estatisticamente equivalentes.

Quadro A1. Valores de q empregados para o teste estatístico de Tukey.

v (gl error)	α	t (número de tratamientos)								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	0,05	3,64	4,6	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,8	6,99
	0,01	5,7	6,98	7,8	8,42	8,91	9,32	9,67	9,97	10,24
6	0,05	3,46	4,34	4,9	5,3	5,63	5,9	6,12	6,32	6,49
	0,01	5,24	6,33	7,03	7,56	7,97	8,32	8,61	8,87	9,1
7	0,05	3,34	4,16	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6	6,16
	0,01	4,95	5,92	6,54	7,01	7,37	7,68	7,94	8,17	8,37
8	0,05	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,4	5,6	5,77	5,92
	0,01	4,75	5,64	6,2	6,62	6,96	7,24	7,47	7,68	7,86
9	0,05	3,2	3,95	4,41	4,76	5,02	5,24	5,43	5,59	5,74
	0,01	4,6	5,43	5,96	6,35	6,66	6,91	7,13	7,33	7,49
10	0,05	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,3	5,46	5,6
	0,01	4,48	5,27	5,77	6,14	6,43	6,67	6,87	7,05	7,21
11	0,05	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,2	5,35	5,49
	0,01	4,39	5,15	5,62	5,97	6,25	6,48	6,67	6,84	6,99
12	0,05	3,08	3,77	4,2	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,39
	0,01	4,32	5,05	5,5	5,84	6,1	6,32	6,51	6,67	6,81
13	0,05	3,06	3,73	4,15	4,45	4,69	4,88	5,05	5,19	5,32
	0,01	4,26	4,96	5,4	5,73	5,98	6,19	6,37	6,53	6,67
14	0,05	3,03	3,7	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25
	0,01	4,21	4,89	5,32	5,63	5,88	6,08	6,26	6,41	6,54
15	0,05	3,01	3,67	4,08	4,37	4,59	4,78	4,94	5,08	5,2
	0,01	4,17	4,84	5,25	5,56	5,8	5,99	6,16	6,31	6,44
16	0,05	3	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,9	5,03	5,15
	0,01	4,13	4,79	5,19	5,49	5,72	5,92	6,08	6,22	6,35
17	0,05	2,98	3,63	4,02	4,3	4,52	4,7	4,86	4,99	5,11
	0,01	4,1	4,74	5,14	5,43	5,66	5,85	6,01	6,15	6,27
18	0,05	2,97	3,61	4	4,28	4,49	4,67	4,82	4,96	5,07
	0,01	4,07	4,7	5,09	5,38	5,6	5,79	5,94	6,08	6,2
19	0,05	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04
	0,01	4,05	4,67	5,05	5,33	5,55	5,73	5,89	6,02	6,14
20	0,05	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,9	5,01
	0,01	4,02	4,64	5,02	5,29	5,51	5,69	5,84	5,97	6,09
24	0,05	2,92	3,53	3,9	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92
	0,01	3,96	4,55	4,91	5,17	5,37	5,54	5,69	5,81	5,92
30	0,05	2,89	3,49	3,85	4,1	4,3	4,46	4,6	4,72	4,82
	0,01	3,89	4,45	4,8	5,05	5,24	5,4	5,54	5,65	5,76
40	0,05	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,63	4,73
	0,01	3,82	4,37	4,7	4,93	5,11	5,26	5,39	5,5	5,6
60	0,05	2,83	3,4	3,74	3,98	4,16	4,31	4,44	4,55	4,65
	0,01	3,76	4,28	4,59	4,82	4,99	5,13	5,25	5,36	5,45
120	0,05	2,8	3,36	3,68	3,92	4,1	4,24	4,36	4,47	4,56
	0,01	3,7	4,2	4,5	4,71	4,87	5,01	5,12	5,21	5,3
∞	0,05	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47
	0,01	3,64	4,12	4,4	4,6	4,76	4,88	4,99	5,08	5,16